

**KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ**

**DOKTORA TEZİ**

**SİLİSYUM NİTRÜR ESASLI BİYOMALZEMELERİN YAPAY  
KEMİK UYGULAMALARI İÇİN ŞERİT DÖKÜM YÖNTEMİ İLE  
ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU**

**YASEMİN TABAK**

**KOCAELİ 2018**

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ


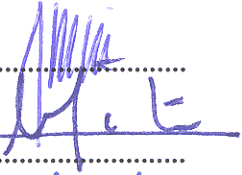

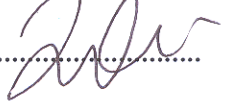
METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ  
ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

SİLİSYUM NİTRÜR ESASLI BİYOMALZEMELERİN YAPAY  
KEMİK UYGULAMALARI İÇİN ŞERİT DÖKÜM YÖNTEMİ  
İLE ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

YASEMİN TABAK

Doç. Dr. Şeyda POLAT  
Danışman, Kocaeli Üniversitesi  
Prof. Dr. Ahmet ÜNAL  
Jüri Üyesi, Yıldız Teknik Üniversitesi  
Doç. Dr. Enbiya TÜREDİ  
Jüri Üyesi, Kocaeli Üniversitesi  
Prof. Dr. Halil İ. BAKAN  
Jüri Üyesi, Kocaeli Üniversitesi  
Dr. Öğr. Üyesi Zeynep TAŞLIÇUKUR ÖZTÜRK  
Jüri Üyesi, Gedik Üniversitesi

  
.....  
  
.....  
  
.....  
  
.....

Tezin Savunulduğu Tarih: 09.07.2018

## ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Biyomalzemeler; çeşitli hastalıklar, trafik ve iş kazaları, ortopedi sorunları, estetik kaygılar ve vücudu daha fonksiyonel bir şekilde kullanabilme istek ve ihtiyacının artmasına bağlı olarak yıllardır ilgi görmektedir. Gün geçtikçe önemi ve uygulama alanı gittikçe artan biyoyumlu, güvenilir ve etkin olan biyomalzemeler, insan vücudundaki organ veya canlı dokuların işlevlerini yerine getirmek veya desteklemek amacıyla kullanılmaktadır. Seramikler biyomalzeme olarak çok uzun yıllardır kullanılmaktadır. Bu tez kapsamında, “kemik benzeri” mikro ve makro porlar içeren poroz  $Si_3N_4$  seramik malzemelerin şerit döküm yöntemi ile üretimi üzerinde çalışılmıştır. Biyoygulamalarda son yıllarda seramik malzemelerin giderek daha fazla tercih edildiği görülmektedir.

Bu tez çalışmamın fikri; kemiğe benzer morfolojiye sahip ve tanımlanmış porozite içeren seramik biyomalzemenin geliştirilmesi amacından doğmuştur. Bu tez kapsamında, “kemik benzeri” mikro ve makro porlar içeren poroz  $Si_3N_4$  seramik malzemelerin şerit döküm yöntemi ile üretimi üzerinde çalışılmıştır.

Hiçbir başarı tesadüf değildir ve her başarı mutlaka görünmeyen bir ekibin de eseridir. Doktora Tez Danışmanlığımı üstlenen, tez çalışmamda duruşu ve kişiliği ile her zaman kendime örnek aldığım, bana sabırla yol gösteren, emeğini esirgemeyen, saygıdeğer danışman hocam Sayın Doç. Dr. Şeyda POLAT’a akademik kariyerime yaptığı paha biçilemez katkılardan dolayı minnet ve şükranlarımı sunarım.

Doktora tezimde gözlemci danışmanım olan Dr. Ayşen KILIÇ’a, tezimdaki deneysel çalışmalarına tecrübeleri ile katkıda bulunan Bayise KAVAKLI VATANSEVER’e deneysel çalışmalardaki yardımlarından dolayı başta Hakan ÜNSAL’a, Işıl Merve SONGÜR’e, Mutlucan SOZAK’a, Dr. Engin AÇIKALIN’a, Yüksek Kimyager Kerim ÇOBAN’a, Erbay KELEŞ’e, Hidayet BODUR’a ve Cemalletin ÇAMYURDU’na, EBTRO Elektronik Sistem ve Danışmanlık Tic. Ltd. Şti.’den eski mesai arkadaşım Ahmet KIZILHAN’a, şerit döküm kimyasalı tedarikinde her zaman destek veren “AYKİM Sanayii Kimyasalları” firmasından Emir ÖZÇALIŞKAN’a, doktora tez yazım aşamasındaki motivasyon ve desteklerinden dolayı Dr. Serap GÜMÜŞ ve Fizik Yüksek Mühendisi Attila ALKAN’a ve Dr. Öğr. Üyesi Günhan BAYRAK’a, Öğretim Görevlisi Asiye YÜKSEL’e, Kimya Yüksek Mühendisi Ayşegül AVİNAL’a, biyomalzeme sevmemi sağlayan sevgili meslektaşım Dr. Okan MERSİNLİOĞLU’na, biyolojik testlerin yorumlanmasında Dr. Arzu TAŞ’a teşekkürlerimi sunarım. Onlar olmasa bugün burada olamazdım.

Tez jürimde yer alan ve her daim desteğini esirgemeyen saygıdeğer hocalarım Prof. Dr. Ahmet ÜNAL’a, Doç. Dr. Enbiya TÜREDİ’ye, seramik prosesler konusundaki engin bilgi birikimi ile Prof. Dr. Halil İ. BAKAN’a ve Dr. Öğr. Üyesi Zeynep TAŞLIÇUKUR ÖZTÜRK’e ayrı ayrı teşekkürlerimi sunarım.

İlkokul öğretmenimden başlayarak, eğitimimin her aşamasında katkısı olan tüm öğretmenlerimi de saygı ve şükranla anıyorum. Lisans öğrenciliğimden itibaren, yüksek lisans ve doktora öğrenimim boyunca bana katkı sağlayan, yol gösteren, bu günlere gelmemde emeği olan tüm hocalarıma şükranlarımı sunarım.

Bu tez çalışması Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) Uluslararası İşbirliği Daire Başkanlığı (UİDB), İkili İş Birliği kapsamındaki 113M580 no'lu proje tarafından finanse edilmiştir. Elde edilen veriler bazı proje sonuçlarını içermekte olup, finansal desteğinden dolayı TÜBİTAK'a da teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim. Proje ortağımız olan Slovak Bilimler Akademisi İnorganik Kimya Enstitüsü bölümünden başta Prof. Dr. PavoĚAJGALÍK olmak üzere, Doç. Dr. Miroslav HNATKO, Doç. Dr. Zoltan LENCES, Dr. Peter TATARKO, Dr. Jaroslav SEDLÁČEK'e biyolojik testler için Dr. Martina LABUDOVA'ya (Biyoloji Enstitüsü) hepsine emekleri için ayrı ayrı teşekkür ederim.

Sevgili annem Emel TABAK, babam Sinan TABAK, kardeşlerim Nergis TABAK ERGÜVEN ve Ekin ERGÜVEN'e, biricik ablam ve rol modelim Dr. Öğr. Üyesi Meltem YILDIZ'a ve bilim yolundaki adımlarımda her daim dualarını eksik etmeyen dedem Orhan Veli TABAK'a her zaman yanımda en güçlü destekçilerim oldukları, bana ve işime duydukları güven, sabır, saygı ve takdirleri için sonsuz teşekkürlerimi ve şükranlarımı sunarım.

Eğitim yaşamımda bir dönemi kapatıp, yeni döneme Doktor olarak girdiğim bugüme sayenizde ulaşabilmenin gururunu yaşamaktayım. Bilim yolunda kendini bilime adanmış herkesin emeklerini alabileceği günlerin olması diler, tezimin; bilimsel araştırma yapan, tez hazırlayan, bu konuya ilgi duyan tümçevrelere faydalı olmasını içtenlikle temenni ederim.

Temmuz-2018

Yasemin TABAK



## İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR .....	i
İÇİNDEKİLER .....	iii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vi
TABLolar DİZİNİ .....	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ .....	xii
ÖZET.....	xv
ABSTRACT .....	xvi
GİRİŞ .....	1
1. BİYOMALZEMELER.....	3
1.1. Kemığın Yapısı .....	4
1.2. Skafoltilar.....	6
1.3. İmplantların Sınıflandırılması.....	7
1.3.1. Metal implantlar .....	7
1.3.2. Polimer implantlar.....	8
1.3.3. Seramik implantlar .....	9
2. Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> SERAMİKLERİ .....	13
2.1. Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> Kristal Yapısı .....	14
2.2. Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> Faz Dönüşümü ve Faz Diyagramları .....	17
2.3. Poroz Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> Seramik Malzeme .....	21
2.4. Fonksiyonel Olarak Derecelendirilmiş Malzemelerin (FDM) Sınıflandırılması ve Kullanım Alanları.....	24
2.5. Sinterleme Mekanizmaları .....	26
2.5.1. Katı faz sinterleme .....	26
2.5.2. Sıvı faz sinterlemesi .....	26
2.6. Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> Sinterleme Metodları .....	28
2.6.1. Basınç yardımı ile sinterleme.....	29
2.6.2. Gaz basıncı ile sinterleme .....	29
2.6.3. Diğer sinterleme metodları.....	30
2.7. Poroz Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> Seramiklerinin Sinterleme Prosesleri .....	31
2.7.1. Porozite oluşturuıcı katkılarla poroz Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> üretimi .....	31
2.7.2. Reaksiyon bağılı Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> yöntemi ile poroz Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> üretimi .....	32
2.7.3. Karbotermal indirgeme ve nitrüleme ile gözenekli Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> üretimi .....	32
2.7.4. Düşük miktarda sinterleme ilaveleri ile kısmi sinterleme.....	32
2.7.5. Hava atmosferinde sinterleme (ASSN).....	33
3. ŞERİT DÖKÜM TEKNOLOJİSİ .....	34
3.1. Şerit Döküm Aşamaları.....	39
3.1.1. Öğütme ve karıştırma.....	39
3.1.2. Şekillendirme .....	41
3.1.3. Bağlayıcı giderme ve sinterleme.....	41
3.2. Şerit Dökümde Kullanılan Bileşenler ve Özellikleri .....	42
3.2.1. Toz özellikleri .....	43

3.2.2.	Çözücü özellikleri .....	43
3.2.3.	Dispersanlar.....	44
3.2.4.	Bağlayıcı ve plastikleştiriciler.....	45
3.2.5.	Diğer katkılar .....	47
3.3.	Şerit Döküm Süspansiyonunda Stabilizasyon Mekanizmaları .....	48
3.4.	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> Seramiklerin Reolojik Özellikleri ve Viskoziteleri.....	49
3.4.1.	Viskozite .....	50
3.4.2.	Kayma gerilimi (Shear stress).....	51
3.4.3.	Kayma hızı (Shear rate) .....	52
3.4.4.	Akma gerilimi .....	52
3.4.5.	Sıvıların reolojik özellikleri .....	53
3.4.5.1.	Newton akış .....	53
3.4.5.2.	Newton olmayan akış.....	55
3.4.5.3.	Zamana bağlı davranışlar .....	56
3.4.5.4.	Zamandan bağımsız davranışlar .....	58
3.4.6.	Sıvıların viskozitesi.....	62
3.4.6.1.	Bağlayıcı içeren solüsyonların viskoziteleri .....	62
3.4.6.2.	Dağıtılmış kolloidal partikülleri içeren süspansiyonların viskoziteleri .....	63
3.4.7.	Seramik süspansiyonlarda reolojik özellikler .....	63
3.4.7.1.	Katı miktarının ve partikül boyut dağılımının etkisi.....	65
3.4.7.2.	Dispersan etkisi .....	66
3.4.7.3.	pH etkisi .....	67
3.4.7.4.	Öğütme etkisi .....	67
3.4.8.	Şerit döküm ve reoloji.....	68
3.5.	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> Seramiklerin Sol-Jel Yöntemi ile Kaplanması.....	70
3.5.1.	Hidroksiapatit.....	70
3.5.2.	Sol-jel yöntemi ve sol-jel ile yapılan kaplamalar.....	72
4.	KONU İLE İLGİLİ YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR.....	75
5.	MALZEME VE YÖNTEM.....	84
5.1.	Malzeme ve Metod .....	86
5.1.1.	Malzeme.....	86
5.1.2.	Hammadde ve şerit döküm numunelerine yapılan analizler .....	86
5.1.2.1.	XRD ve XRF analizi .....	86
5.1.2.2.	SEM analizleri .....	87
5.1.2.3.	Yüzey alanı (BET) analizi .....	89
5.1.2.4.	Termal analiz .....	89
5.2.	Süspansiyon Optimizasyonu İçin Yapılan Test ve Analizler .....	90
5.2.1.	Öğütme işlemi .....	90
5.2.2.	Zeta potansiyel ölçümü .....	91
5.2.3.	Viskozite ölçümleri .....	92
5.3.	Şerit Döküm Sistemi .....	92
5.4.	Soğuk İzostatik Presleme .....	93
5.5.	Bağlayıcı Giderme İşlemi .....	93
5.6.	Sinterleme .....	94
5.7.	Hidroksiapatit Kaplama .....	94
5.8.	3D Porozimetre Ölçümü .....	95
5.9.	Üç Nokta Eğme Testinin Yapılması .....	96
5.10.	Biyolojik Testler .....	98

5.10.1. Yapay vücut sıvısı'nda (SBF) numunelerin test edilmesi.....	100
5.10.2. Hücre proliferasyon testi (MTT).....	101
5.10.2.1. Silisyum nitrür tozunun hücre proliferasyonu üzerine etkisi .....	102
5.10.2.2. Biyoseramik örneklerin hücre proliferasyonu üzerine etkisi .....	102
5.10.3. LDH (Laktat Dehidrogenaz) testi.....	103
6. BULGULAR VE TARTIŞMA .....	104
6.1. Şerit Döküm Yöntemi Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> Seramiklerin Üretimi ve Karakterizasyonu .....	104
6.2. Şerit Döküm Hammadeleri ve Reçetelerin Termal Özelliklerinin Belirlenmesi .....	109
6.3. Şerit Döküm Süspansiyonlarının Zeta Potansiyeli ve Reolojik Ölçümleri .....	116
6.4. Şerit Döküm için Uygun Sistemlerin Belirlenmesi .....	119
6.5. Şerit Döküm Yöntemi ile Üretilen Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> Seramiklerin 3D Tomografik Ölçümleri .....	140
6.5.1. Katmaların görünümü .....	140
6.5.2. Sıcaklık değişimi ve bölgelere göre .....	141
6.6. Şerit Döküm Yöntemi ile Üretilen Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> Seramiklerin Mekanik Testler .....	151
6.7. Şerit Döküm Yöntemi ile Üretilen Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> Seramiklerin Biyoaktivite ve Biyouyumluluk Testleri .....	152
6.7.1. Kondil Femur'a ait yapılan çalışmalar .....	153
6.7.2. Yapay vücut sıvısı hazırlanarak numunelerin test edilmesi.....	158
6.7.3. MTT (methyl thiazolytetrazolium) test sonuçları .....	160
6.7.4. LDH test sonuçları .....	161
7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....	163
KAYNAKLAR .....	167
KİŞİSEL YAYINLAR VE ESERLER .....	180
ÖZGEÇMİŞ .....	184

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1.	İmplantların insan vücudaki kullanım alanları.....	4
Şekil 1.2.	Kemiğin genel yapısı.....	5
Şekil 1.3.	Genelde implantasyon yapılan femur kemiği ve kesit görünümü.....	5
Şekil 1.4.	Kemiğin hiyerarşik yapısı.....	6
Şekil 2.1.	$Si_3N_4$ partiküllerinin yüzeydeki kimyasal grupları.....	13
Şekil 2.2.	$Si_3N_4$ kristal yapısının gösterimi .....	16
Şekil 2.3.	$\alpha$ - $Si_3N_4$ ve $\beta$ - $Si_3N_4$ kristal yapılarının gösterimi. ....	16
Şekil 2.4.	Si-O-N sistemi için hesaplanmış faz diyagramı .....	18
Şekil 2.5.	Si-O-N faz diyagram sistemi.....	19
Şekil 2.6.	1600-1750 °C'de $SiO_2$ - $Y_2O_3$ faz ilişkisine ait üçlü faz diyagramı.....	20
Şekil 2.7.	$Y_2O_3$ - $Si_3N_4$ - $SiO_2$ sisteminde H10 fazının gösterimi .....	20
Şekil 2.8.	İnsan vücudundaki fonksiyonel derecelendirilmiş yapı .....	24
Şekil 2.9.	Şerit döküm yöntemi ile fonksiyonel derecelendirilmiş poroz seramik üretimi akım şeması .....	26
Şekil 2.10.	$\alpha$ tozu kullanarak $Si_3N_4$ seramiklerinin üretilmesi .....	29
Şekil 3.1.	Şerit döküm yöntemine ait akış prosesi.....	40
Şekil 3.2.	Bağlayıcı eklenmesinin ham yoğunluk üzerine etkisi .....	46
Şekil 3.3.	Basit iki akışkanın reogramı .....	51
Şekil 3.4.	Basma, çekme ve kayma kuvvetleri .....	51
Şekil 3.5.	Viskozitenin temel tanımının şematik gösterimi.....	52
Şekil 3.6.	Newton, dilatant ve psödoplastik akış tipi grafiği: (a) kayma hızına bağlı kayma gerilmesi, (b) kayma hızına bağlı viskozite.....	53
Şekil 3.7.	Laminer Akış .....	54
Şekil 3.8.	Newton davranışa ait; (a) akış eğrisi, (b) viskozite eğrisi .....	54
Şekil 3.9.	Newton olmayan akışkanların davranışı .....	55
Şekil 3.10.	Zamana bağlı akış diyagramları a) Tiksotropi, b) Reopeksi .....	56
Şekil 3.11.	Tiksotropik süspansiyonların akma eğrisi .....	57
Şekil 3.12.	Tiksotropik ve reopektik akış davranışı .....	58
Şekil 3.13.	Zamandan bağımsız Newton olmaya akış tipleri .....	58
Şekil 3.14.	Pseudoplastik davranışının ait; (a) akış eğrisi, (b) viskozite eğrisi .....	59
Şekil 3.15.	Kayma incilmesi davranışının diyagramları .....	59
Şekil 3.16.	Dilatant davranışa ait; (a) akış eğrisi, (b) viskozite eğrisi.....	60
Şekil 3.17.	Pseudoplastik ve dilatant akış.....	61
Şekil 3.18.	Plastik akış reogramı .....	62
Şekil 3.19.	Partikül paketlenmesinin viskoziteye etkisi (a) Kötü paketlenme, (b) Sıkı paketlenme .....	66
Şekil 3.20.	Hidroksiapatitin moleküler yapısı .....	71
Şekil 3.21.	Daldırarak kaplama işlem adımları .....	73
Şekil 4.1.	Sinterleme sıcaklığının yoğunluk ve porozite üzerine etkisi.....	79

Şekil 4.2.	Farklı sıcaklıklarda sinterlenen numuneler a) 1350 °C b) 1450 °C c) 1550 °C d) 1650 °C.....	79
Şekil 4.3.	Sıcak preste preslenmiş olan kompozit numuneye ait SEM görüntüsü .....	81
Şekil 4.4.	3D printer ile üretilen Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> numuneler (a) önden görünümü (b) kesitten .....	82
Şekil 5.1.	a) Shimadzu XRD-6000 X-ışınları difaktrometre cihazı b) Panalytical Ritveld XRD cihazı c) Philips PW 2404 cihazı.....	87
Şekil 5.2.	JEOL JSM 6335F model Taramalı Elektron Mikroskop (SEM).....	88
Şekil 5.3.	Malvern-Nano ZS 3600 tane boyut analizi cihazı.....	88
Şekil 5.4.	Quantachrome Nova 4000e model yüzey alan cihazı .....	89
Şekil 5.5.	a) SEIKO marka ExStar 6300 b) SETERAM SETSYS Evolution .....	90
Şekil 5.6.	Glen Mills Inc. marka bilyalı değirmen .....	91
Şekil 5.7.	Malvern (Zetasizer Nano ZS) Zeta potansiyel cihazı.....	91
Şekil 5.8.	Brookfield DVIII ULTRA marka reometre cihazı .....	92
Şekil 5.9.	a) Şerit döküm cihazı ve b) örnek bir döküm uygulaması.....	92
Şekil 5.10.	Soğuk izostatik presleme cihazı .....	93
Şekil 5.11.	Bağlayıcı gidermede kullanılan Protherm marka fırın .....	94
Şekil 5.12.	Nabertherm marka RHTM 120-300/18 model tüp fırın .....	94
Şekil 5.13.	İnfiltrasyon Yöntemi ile Hap kaplama ekipmanı a) bütün b) detay görünümü .....	95
Şekil 5.14.	3D porozimetre cihazı a) iç kısmın görünümü b) genel görünümü.....	95
Şekil 5.15.	Üç nokta eğme test cihazı.....	97
Şekil 5.16.	3 nokta eğme mukavemeti deney düzeneği.....	97
Şekil 5.17.	Laminer Kabin.....	99
Şekil 5.18.	Termoscientific marka İnkübatör cihazı.....	99
Şekil 5.19.	Leica Marka Işık Mikroskobu .....	100
Şekil 5.20.	Eliza Reader cihazı .....	100
Şekil 6.1.	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> tozuna ait XRD analizi .....	104
Şekil 6.2.	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> tozuna ait XRD paterni .....	105
Şekil 6.3.	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> tozuna ait XRD paterni .....	105
Şekil 6.4.	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> tozuna ait farklı büyütme SEM görüntüleri a) x5.000 b) x30.000.....	106
Şekil 6.5.	SkySpring Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> tozuna ait SEM görüntüleri a) x20.000 b) x30.000 .....	106
Şekil 6.6.	SkySpring Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> tozuna ait SEM görüntüleri a) x20.000 b) x30.000 .....	106
Şekil 6.7.	UBE SN-E10 Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> tozuna ait tane boyut analizi.....	107
Şekil 6.8.	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> tozunun tane boyut dağılım grafiği .....	107
Şekil 6.9.	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> tozunun tane boyut dağılım grafiği .....	108
Şekil 6.10.	Grafit A tozunun tane boyut dağılım grafiği .....	108
Şekil 6.11.	Grafit V tozunun tane boyut dağılım grafiği .....	109
Şekil 6.12.	UBE Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> hammaddesine ait DTA- TGA eğrileri.....	110
Şekil 6.13.	Sodyum Tripoli Fosfat (STPP) hammaddesine ait DTA- TGA eğrileri.....	110
Şekil 6.14.	SkySpring firmasına ait Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> hammaddesine ait DTA- TGA eğrileri.....	111

Şekil 6.15.	Polivinil Butral (PVB)hammaddesine ait DTA- TGA eğrileri.....	112
Şekil 6.16.	YT-02 ve YT-03 numunelerine ait DTA- TGA eğrileri.....	113
Şekil 6.17.	YT-04 ve YT-05 numunelerine ait DTA- TGA eğrileri.....	114
Şekil 6.18.	YT-06, YT- 07, YT-08 ve YT-09 numunelerine ait DTA- TGA eğrileri .....	115
Şekil 6.19.	YT-10-0 (YT-10 Gf) ve YT-10-05 (YT-10 Gfs) numunelerine ait DTA- TGA eğrileri.....	116
Şekil 6.20.	Dispersan ilaveli ve ilavesiz zeta potansiyeli ölçüm sonuçları .....	117
Şekil 6.21.	Farklı miktarda por katkıları içeren Si3N4 süspansiyonlarının kayma hızına bağlı vizkozite değerleri.....	118
Şekil 6.22.	Şerit döküm esnasındaki hatalar a) tanelerin yeterince bağlanmaması b) yüzeydekrater oluşumu c) büzülme d) çatlak.....	119
Şekil 6.23.	Seçilen reçetelere ait döküm görüntüleri.....	121
Şekil 6.24.	YT-01 kodlu numuneye ait SEM görüntüleri a) x50 b) x500 c) x2.500.....	122
Şekil 6.25.	YT-02 kodlu numuneye ait SEM görüntüleri a) x50 b) x500 c) x2.500 d) x30.000.....	123
Şekil 6.26.	YT-03 kodlu numuneye ait SEM görüntüleri a) x50 b) x500 c) x2.500 d) x10.000.....	123
Şekil 6.27.	YT-04 kodlu numuneye ait SEM görüntüleri a) x50 b) x500 c) x2.500 d) x10.000.....	124
Şekil 6.28.	YT-05 kodlu numuneye ait SEM görüntüleri a) x50 b) x500 c) x2.500 d) x10.000.....	125
Şekil 6.29.	YT-06 kodlu CIP ile hazırlanmış numuneye ait SEM görüntüleri a) x22 b) x50 c) x500 d) x2.500 .....	126
Şekil 6.30.	YT-07 kodlu numuneye ait SEM görüntüleri a) x50 b) x500 c) x2.500.....	127
Şekil 6.31.	YT-08 kodlu numuneye ait SEM görüntüleri a) x50 b) x500 c) x2.500.....	127
Şekil 6.32.	YT-09 kodlu numuneye ait SEM görüntüleri a) x50 b) x250 c) x2.500 d) x10.000.....	128
Şekil 6.33.	-10 reçetesine göre şerit döküm yöntemi ile üretilen ve üst üste yığılarak elde edilen ham numuneler .....	129
Şekil 6.34.	1000 bar basınçta CIP cihazında preslenmiş ham numune fotoğrafları.....	129
Şekil 6.35.	CIP cihazında a) 1000 bar, b) 2000 bar ve c) 3000 bar basınçta preslenmiş ham numune fotoğrafları.....	129
Şekil 6.36.	CIP cihazında a) 1000 bar, b) 2000 bar ve c) 3000 bar basınçta preslenmiş ve bağlayıcı giderme işlemi yapılmış numune fotoğrafları .....	130
Şekil 6.37.	CIP cihazında a) 1000 bar, b) 2000 bar ve c) 3000 bar basınçta preslenmiş ve 1300°C'de sinterlenmiş numune fotoğrafları.....	130
Şekil 6.38.	CIP cihazında a) 1000 bar, b) 2000 bar ve c) 3000 bar basınçta preslenmiş ve 1400 °C'de sinterlenmiş numune fotoğrafları.....	131

Şekil 6.39.	CIP cihazında a) 1000 bar, b) 2000 bar ve c) 3000 bar basınçta preslenmiş ve 1500 °C'de sinterlenmiş numune fotoğrafları.....	131
Şekil 6.40.	CIP cihazında 3000 bar basınçta preslenmiş ve 1600 °C'de sinterlenmiş numune fotoğrafları .....	132
Şekil 6.41.	CIP cihazında preslenmiş 1300 °C'de sinterlenmiş numunelere ait SEM görüntüleri a) 1000 bar x20 b) 1000 bar x100 c) 2000 bar x20 d) 2000 bar x100 .....	132
Şekil 6.42.	CIP cihazında preslenmiş 1400 °C'de sinterlenmiş numunelere ait SEM görüntüleri a) 1000 bar x20 b) 1000 bar x100 c) 2000 bar x20 d) 2000 bar x100 e) 3000 bar x20 f) 3000 bar x100 .....	133
Şekil 6.43.	CIP cihazında a) 1000 bar b) 2000 bar c) 3000 bar basınçta preslenmiş ve 1500 °C'de sinterlenmiş numunelere ait SEM görüntüleri .....	134
Şekil 6.44.	CIP cihazında 2000 bar basınç altında preslenmiş 1500 °C'de sinterlenmiş numunenin ara yüzey SEM görüntüleri a) x16 b) x100 c) x100 .....	135
Şekil 6.45.	CIP cihazında 3000 bar basınçta preslenmiş ve 1600 °C'de sinterlenmiş numuneye ait SEM görüntüsü a) x20 b) x100 .....	135
Şekil 6.46.	CIP cihazında 3000 bar basınçta preslenmiş ve 1600 °C'de sinterlenmiş numunenin a) yoğun b) poroz yüzeylerine ait SEM görüntüsü ve EDS analizi.....	136
Şekil 6.47.	1300 °C'de hava atmosferinde sinterlenmiş numuneye ait XRD grafiği.....	137
Şekil 6.48.	1400 °C'de hava atmosferinde sinterlenmiş numuneye ait XRD grafiği.....	138
Şekil 6.49.	1500 °C'de hava atmosferinde sinterlenmiş numuneye ait XRD grafiği.....	138
Şekil 6.50.	1600 °C'de hava atmosferinde sinterlenmiş numuneye ait XRD grafiği.....	139
Şekil 6.51.	1300 °C'de sinterlenmiş numuneye ait 3D X-ışın mikrotomografi görüntüsü.....	140
Şekil 6.52.	1400 °C'de sinterlenmiş numuneye ait 3D X-ışın mikrotomografi görüntüsü.....	140
Şekil 6.53.	1500 °C'de sinterlenmiş numuneye ait 3D X-ışın mikrotomografi görüntüsü.....	141
Şekil 6.54.	1300 °C'de sinterlenmiş numuneye ait porozitenin katmanlara göre dağılım görüntüsü .....	141
Şekil 6.55.	1300 °C'de sinterlenmiş numunenin 1. Bölgesine ait veriler.....	142
Şekil 6.56.	1300 °C'de sinterlenmiş numunenin 2. Bölgesine ait veriler.....	143
Şekil 6.57.	1300 °C'de sinterlenmiş numunenin 3. Bölgesine ait veriler.....	144
Şekil 6.58.	1400 °C'de sinterlenmiş numuneye ait porozitenin katmanlara göre dağılım görüntüsü .....	144
Şekil 6.59.	1400 °C'de sinterlenmiş numunenin 1. Bölgesine ait veriler.....	145
Şekil 6.60.	1400 °C'de sinterlenmiş numunenin 2. Bölgesine ait veriler.....	146
Şekil 6.61.	1400 °C'de sinterlenmiş numunenin 3. Bölgesine ait veriler.....	147
Şekil 6.62.	1500 °C'de sinterlenmiş numuneye ait porozitenin katmanlara göre dağılım görüntüsü .....	148

Şekil 6.63.	1500 °C’de sinterlenmiş numunenin 1. Bölgesine ait veriler.....	148
Şekil 6.64.	1500 °C’de sinterlenmiş numunenin 2. Bölgesine ait veriler.....	149
Şekil 6.65.	1500 °C’de sinterlenmiş numunenin 3. Bölgesine ait veriler.....	150
Şekil 6.66.	Farklı sıcaklıklarda sinterlenen fonksiyonel Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> numunelerinin üç nokta eğme deney sonuçları .....	152
Şekil 6.67.	Mineralize kondil femur örneklerinin görünümü .....	153
Şekil 6.68.	Deminerale edilmiş kondil femur kemiği örneklerinin görünümü.....	154
Şekil 6.69.	Kondil femur kemiğinin kortikal bölgesine ait a) ışık mikroskobu ve b) SEM görüntüsü.....	154
Şekil 6.70.	a) Mineralize ve b) deminerale kortikal kemik bölgesinin kesit alanına ait ışık mikroskop görüntüsü .....	155
Şekil 6.71.	Deminerale kortikal kemik bölgesinin X-ışını mikrotomografi görüntüsü.....	155
Şekil 6.72.	Mineralize kortikal kemik bölgesinin X-ışını mikrotomografi görüntüsü .....	156
Şekil 6.73.	Farklı katmanlara göre deminerale kortikal kemik bölgesinin X-ışını mikrotomografi görüntüsü a) 1.bölge b) 2.bölge c) 3.bölge .....	156
Şekil 6.74.	Farklı katmanlara göre mineralize kortikal kemik bölgesinin X-ışını mikrotomografi görüntüsü a)1.bölge b) 2.bölge c) 3.bölge .....	157
Şekil 6.75.	İmersiyon numunelerinin 21 gün sonunda SBF içindeki Ca ve PO <sub>4</sub> konsantrasyonu.....	159
Şekil 6.76.	1300°C’de sinterlenen numunenin SBF testi sonrası SEM görüntüsü a) x100 b) x500.....	160
Şekil 6.77.	Sinterlenen numunenin SBF testi sonrası SEM görüntüsü a) 1400°C x100 b) 1500°Cx100 .....	160
Şekil 6.78.	48 saat sonrası MTT testi sonuçları.....	161
Şekil 6.79.	48 saat sonrası LDH testi sonuçları .....	162
Şekil 6.80.	a) HAp kaplamasız b) HAp kaplı 1400°C’de sinterlenen numuneye ait LDH testi sonrası ışık mikroskop görüntüsü .....	162



## TABLolar DİZİNİ

Tablo 2.1.	Silisyum nitrür kristalinin tipik özellikleri .....	15
Tablo 2.2.	$\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ ve $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 'ün modifikasyonları .....	15
Tablo 3.1.	Şerit Dökümün Tarihçesi.....	35
Tablo 3.2.	Şerit dökümde kullanılan bazı plastikleştiriciler .....	47
Tablo 3.3.	Şerit dökümde oluşan hatalar .....	48
Tablo 4.1.	Hazırlanan reçeteler.....	80
Tablo 4.2.	Denenen reçeteler .....	80
Tablo 4.3.	$\text{Si}_3\text{N}_4$ numunelerin mekanik özellikleri .....	82
Tablo 5.1.	3D X-ışını mikrotomografi cihazı teknik özellikleri .....	96
Tablo 6.1.	$\text{Si}_3\text{N}_4$ tozuna ait XRF sonuçları .....	106
Tablo 6.2.	YT-02 ve YT-03 kodlu numunelerin ağırlık kayıpları .....	112
Tablo 6.3.	YT-06, YT-07, YT-08, YT-09 kodlu numunelerin ağırlık kayıpları .....	114
Tablo 6.4.	YT-10-0 ve YT-10-05 kodlu numunelerin ağırlık kayıpları .....	115
Tablo 6.5.	Solvent bazlı sisteme göre hazırlanan reçeteler.....	120
Tablo 6.6.	YT-10 reçetesine göre oluşturulan fonksiyonel derecelendirilmiş reçete varyasyonları .....	120
Tablo 6.7.	XRD analizi sonucunda elde edilen fazlar .....	137
Tablo 6.8.	Sıcaklığa bağlı olarak 3D X-ışını mikrotomografi sonuçları .....	150
Tablo 6.9.	SBFdaldırma testi için örnek ve test parametreleri .....	158
Tablo 6.10.	SBF* içindeki Ca ve $\text{PO}_4$ konsantrasyonuna ait veriler .....	159

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

b	: Numune genişliği, (mm)
d	: Numune kalınlığı, (mm)
F	: Kırılma yükü, (N)
K	: Akışkanın kıvamlılık ölçüsü
L	: Numune uzunluğu, (mm)
n	: Akış indeksi
pH	: Hidrojen konsantrasyonunun eksi logaritması
pH <sub>IEP</sub>	: Isoelectric point (İzoelektrik nokta)
s	: Zaman, (saniye)
T <sub>g</sub>	: Camsı geçiş sıcaklığı, (°C)
$\sigma$	: Eğme mukavemeti, (N/mm <sup>2</sup> )
$\gamma$	: Kayma hızı, (1/s)
$\eta$	: Viskozite, (cP)
$\eta_L$	: Sıvı vizkozitesi
$\eta_p$	: Plastik viskozite
$\tau$	: Kayma gerilimi
$\tau_0$	: Başlangıç gerilim akma değeri
$\tau_y$	: Kayma gerilimi için eşik değer
wt.	: Ağırlık, (g)

## Kısaltmalar

3D	: Three Dimensional (Üç boyutlu)
ASSN	: Air Sintered Silicon Nitride (Hava Atmosferinde Silisyum Nitrür Sinterleme)
BET	: Brunauer-Emmett-Teller Yüzey Alanı Ölçüm Metodu
CIP	: Cold Isostatic Pressing (Soğuk İzostatik Presleme)
CRNSN	: Carbothermal Reduction and Nitridation (Karbotalermal İndirgeme)
Darvan C	: Ammonium Salt of Polymethacrylic (Amonyum Poliakrilat)
DB	: Dibutyl Phthalate (Dibitül ftalat)
DLS	: Dynamic Light Scattering (Dinamik Işık Saçılması)
DMEM	: Dulbecco's Modified Eagle's Medium (Dulbecco'ya ait Modifiye Edilmiş Sıvı)
DNA	: Deoksiribo Nükleik Asit
DTA	: Differential Thermal Analysis (Diferansiyel Termal Analiz)
EDS	: Energy Dispersive Spectrometer (Enerji Dağılım Spektrometresi)
EPAC	: Electric Pulse Assisted Consolidation (Elektrik Akım Yardımlı Sinterleme)
EtOH	: Ehtyl Alcohol (Etil Alkol)
FCS	: Fetal Sığır Serumumu
FDM	: Fonksiyonel Derecelendirilmiş Malzeme
FGM	: Functionally Graded Material

HAp	: Hydroxylapatite (Hidroksiapatit)
HIP	: Hot Isostatic Pressing (Sıcak İzostatik Presleme)
HP	: Hot Pressing (Sıcak Presleme)
HPMC	: Hydroxypropyl Methylcellulose (Hidroksi Propil Metil Selüloz)
LDH	: Lactatedehydrogenase
LDPE	: Low-density Polyethylene (Düşük Yoğunluklu Polietilen)
LTCC	: Low Temperature Co-fired Ceramics (Düşük Sıcaklıkta Birlikte Sinterlenen Seramik)
MEK	: Methyl Ethyl Ketone (Metil Etil Keton)
MIP	: Mercury Instrusion Porosimeter (Civalı Porozimetre)
MLCC	: Multilayer Ceramic Capacitor (Çok Katmanlı Seramik Kapasitör)
MTT	: 3-[4,5-Dimethylthiazole-2-yl]-2,5-Diphenyltetrazolium Bromide
NIH3T3	: Fare Fibroblastı Nitrürleme
OD	: Optical Density (Optik Yoğunluk)
PA	: Polyamide (Poliamid)
PAA	: Poly Acrylic Acid (Poliakrilik Asit)
PACVD	: Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition (Plazma Destekli Kimyasal Buhar Biriktirme)
PE	: Polyethylene (Polietilen)
PECS	: Pulsed Electric Current Sintering (Atımlı Elektrik Akımı Sinterleme)
PEEK	: Polyether Ether Ketone (Polieter Eter Keton)
PEG	: Polyethylene Glycol (Polietilen Glikol)
PEI	: Polyethylenimine (Polietilenimin)
PET	: Polyethylene Terephthalate (Polietilen Tereftalat)
PGA	: Polyglycolic Acid (Poli Glikolik Asit)
PLA	: Poly(Lactic Acid ) (Poli(Laktikasit))
PLD	: Pulsed Laser Deposition (Atımlı Lazer Biriktirme)
PMAA	: Polymethacrylic Acid (Polimetaakrilik Asit)
PMMA	: Poly(methyl methacrylate) (Polimetilmetakrilat)
PS	: Polysulfone (Polisülfon)
PTFE	: Polytetrafluoroethylene (Politetrafloroetilen)
PU	: Polyurethane (Poliüretan)
PVA	: Polyvinyl Alcohol (Polivinil Alkol)
PVB	: Polyvinyl Butyral (Polivinil bütral)
PVC	: Polyvinyl Chloride (Polivinil Klorür)
RBSN	: Reaction Bonded Silicon Nitride (Reaksiyon Bağlı Silisyum Nitrür)
RF	: Pulse Laser Deposition (Atımlı Lazer Depolama)
rpm	: Rotation Per Minute (Dakikadaki Devir Sayısı)
SBF	: Simulated Body Fluid (Simule Edilmiş Vücut Sıvısı)
SEM	: Scanning Electron Microscope (Taramalı Elektron Mikroskobu)
SHS	: Self-propagating High Temperature Synthesis (Kendiliğinden Yüksek Sıcaklık Sentezi)
SPS	: Spark Plasma Sintering (Spark Plazma Sinterleme)
SR	: Silicone Rubber (Silikon Kauçuk)
STPP	: Sodium Tripoli Phosphate (Sodyum Tripoli Fosfat)
TCP	: Tricalcium Phosphate (Trikalsiyum Fosfat)
TGA	: Thermogravimetric Analysis (Termogravimetrik Analiz)
UHMWPE	: Ultra High Molecular Weight Polyethylene (Ultra Yüksek Moleküler Ağırlıklı Polietilen)

UİDB : Uluslararası İşbirliği Daire Başkanlığı  
XRD : X-Ray Diffraction (X-ışını Difraksiyonu)  
XRF : X-Ray Fluorescence (X-ışını Floresans)



# SİLİSYUM NİTRÜR ESASLI BİYOMALZEMELERİN YAPAY KEMİK UYGULAMALARI İÇİN ŞERİT DÖKÜM YÖNTEMİ İLE ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

## ÖZET

Bu çalışmanın amacı; kemiğe benzer morfolojiye sahip ve tanımlanmış porozite içeren seramik biyomalzeme geliştirilmesidir. Bu tez kapsamında, “kemik benzeri” mikro ve makro porlar içeren poroz  $\text{Si}_3\text{N}_4$  seramik malzemelerin şerit döküm yöntemi ile üretimi üzerinde çalışılmıştır.

Şerit döküm yöntemi ile üretim için  $\text{Si}_3\text{N}_4$  tozuna çeşitli dispersan, bağlayıcı, plastikleştirici ve por oluşturucu ajanlar ilave edilerek alkol esaslı çözücü sisteminde farklı alkoller kullanılarak reçeteler hazırlanmıştır. Reolojik özelliklerin belirlenmesi ile birlikte optimize edilen süspansiyonlara farklı oranlarda por oluşturucu katkı ilave edilerek kademeli geçişe sahip olacak şekilde poroz malzeme tasarlanmıştır. Şerit döküm ile elde edilen şeritler, özelliklerine göre üst üste lamine edilerek preslenmiş ve bağlayıcı giderme işleminin ardından farklı sıcaklıklarda hava atmosferi altında sinterlenmiştir. Poroz silisyum nitrür malzemelere sol jel yöntemi ile hidroksiapatit kaplanarak etkileşimi incelenmiştir. Nihai numuneler mikroyapısal incelemenin ardından mekanik, 3D mikrotomografi ve biyolojik testler ile karakterize edilerek sonuçlar değerlendirilmiştir.

Sonuç olarak kemik benzeri mikroyapıya sahip silisyum nitrür esaslı biyoseramik malzeme mikro ve makro porlar içerecek şekilde elde edilmiştir. Elde edilen ürünün ortopedik ve omurga cerrahisi için kişiye özel ihtiyaçlara cevap vermesi beklenmektedir.

**Anahtar Kelimeler:** Biyomalzeme, Fonksiyonel Derecelenmiş Malzeme, Hidroksiapatit Kaplama, Silisyum Nitrür, Şerit Döküm.

# **PRODUCTION OF SILICON NITRIDE BASED BIOMATERIALS BY TAPE CASTING METHOD FOR ARTIFICIAL BONE APPLICATIONS AND THEIR CHARACTERISATION**

## **ABSTRACT**

The aim of this study is to develop composite ceramic biomaterial similar to human bone that involves defined porosity. In the concept of this thesis, tape casting method was studied for the production of porous  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ceramics containing "bone-like" micro and macro pores.

In order to produce  $\text{Si}_3\text{N}_4$  tapes by tape casting method, recipes were prepared by using different alcohol based solvent system and adding various dispersing agents, binders, plasticizers and pore-forming agents. The porous material was designed to have gradual transition by adding pore-forming additive in different proportions to the optimized suspensions after determining the rheological properties. Tapes obtained by tape casting method were laminated and pressed according to their properties and sintered under air atmosphere at different temperatures after the removal of binder. Porous silicon nitride material was coated with hydroxyapatite by sol gel method and its interaction was investigated. Final samples were characterized by mechanical, 3D tomography and biological tests after microstructural examination and the results were evaluated.

As a result, a bioceramics material, with bone-like microstructure, based on silicon nitride, containing micro and macro pores with gradual transition has been obtained. The product is expected to respond to the special needs of people in need of orthopedics and spine surgery.

**Keywords:** Biomaterial, Functionally Graded Materials, Hydroxyapatite Coating, Silicon Nitride, Tape Casting.

## **GİRİŞ**

Biyomalzemeler, metaller, seramikler, polimerler ve kompozitler olmak üzere 4 ana gruba ayrılırlar. Seramikler genellikle inorganik, metalik olmayan malzemeler olarak tanımlanabilir. Seramikler biyomalzeme olarak çok uzun yıllardır kullanılmaktadır. Biyoseramiklerin implant olarak kullanımı ile ilgili olarak, 18. yüzyılın sonlarında diş alanında porselenin kullanımı, 19.yüzyıl sonunda ortopedi alanında alçının (jips) kemik dolgusu olarak kullanımı gibi klinik örnekler görülmektedir. 20. Yüzyılda ilerleyen seramik teknolojisi ile medikal amaçlı ileri teknoloji seramiklerin kullanılmaya başlandığı söylenebilir [1].

Biyolojik ortamda çalışmayan dokuları, hasar görmüş organları tedavi etmek ya da onlara destek vermek amacıyla vücutta kullanılan malzemelerin hepsine “biyomalzeme” denir ve bunlar sürekli olarak ya da belli aralıklarla vücut sıvılarıyla temas ederler. Eğer bir malzeme canlıda kullanılıyorsa bu malzemenin mekanik etkilere (kas hareketi ve vücut ağırlığı), kimyasal etkilere (korozyon ve parçalanma), sıcaklık ile radyasyona dayanabilmesi ve osteointegrasyon (dokulara uyabilen, toksik etkisi olmayan) özelliğine sahip olması istenir [2].

Silisyum nitrür malzemesi, sahip olduğu yüksek kırılma tokluğu, sertlik, düşük sürtünme katsayısı gibi özellikler nedeniyle biyomalzeme alanında kullanım potansiyeli çok yüksek olan yeni malzemelerden biridir. Günümüzde biyomalzeme olarak kullanılan ve yüksek kırılma riski gösteren oksit esaslı seramiklere göre çok daha iyi mekanik özelliklere sahip olan silisyum nitrür esaslı malzemeler üretilmektedir. Bu üstün özellikleri nedeniyle silisyum nitrürün biyoygulamalarda kullanımı güncel bir konu olup, özellikle son yıllarda gerçekleştirilen bilimsel çalışmalarda ileriye yönelik umut vadeden sonuçlar elde edilmektedir.

Biyoygulamalarda son yıllarda seramik malzemelerin giderek daha fazla tercih edildiği görülmektedir. Bunun başlıca nedeni; seramik malzemelerin biyoyumluluk özelliklerinin yanı sıra, vücudun her bir bölgesi için kullanılabilir nitelikte çeşitliliğe

ve ihtiyaca yönelik mekanik, fiziksel ve biyolojik özelliklere sahip implantların seramik malzemelerin bileşimlerinin değiştirilmesi ile üretilebilmelerinin mümkün olabilmesidir. Cerrahlar, yıllardır hastalarının tedavileri sırasında elde ettikleri klinik sonuçları değerlendirerek, yeni biyo malzemelere ve tasarımlara olan ihtiyaçları belirlemektedirler. Yapılan klinik çalışmalarda biyouyumluluk ve mekanik özellikler bakımından silisyum nitrür esaslı biyomalzemelerin üstün özelliklere sahip oldukları gözlemlenmiştir. Ayrıca *in vitro* ve *in vivo* çalışmaları silisyum nitrürün kemik oluşumunu destekleyici, antimikrobiyal ve biyouyumlu olduğunu göstermiştir. Mekanik ve biyolojik özellikleri dolayısıyla halihazırda kullanılan ortopedik implantlarla kıyaslandığında umut vadeci bir malzeme olduğu görülmektedir.

Fonksiyonel derecelendirilmiş malzemeler, yenilikçi malzemeler olup boyut değişimiyle birlikte değişen özelliklere sahip gelişmiş malzeme sınıfındadır. Doğadaki örnekleri kemikler, dişler, vb. olup, beklenen ihtiyaçları karşılamaya yönelik olarak tasarlanmıştır. Fonksiyonel derecelendirilmiş malzemenin bütünündeki özellikler, onu oluşturan ayrı ayrı her malzeme için eşsiz ve farklıdır. Belirli bir uygulama alanı için istenen özelliğe göre tasarlama imkanı verir. Bu üstün özelliklerinin yanı sıra kemiğin doğal yapısına benzer şekilde fonksiyonel olarak derecelendirilmiş poroz yapıdaki  $Si_3N_4$  esaslı malzemeler, biyomalzeme alanında önemli bir kullanım potansiyeline sahip olacaktadırlar.

Bu tür malzemelerin uygulama alanına göre üretim yöntemleri değişmekte ve her üretim yöntemi için iyi sonuçlar elde etmek amacıyla optimizasyon çalışmaları yapmak gerekmektedir. Bu çalışmada fonksiyonel dereceli bir ürün talebi nedeniyle üretim yöntemi olarak şerit döküm yöntemi seçilmiştir. Şerit döküm prosesinde düzgün ve hatasız ürün elde etmek için başlangıç aşaması olan süspansiyon hazırlama süreçlerinde optimizasyona ihtiyaç duyulmaktadır. Optimizasyon işlemi için süspansiyonun hazırlamanın her aşamasında eklenen katkıların reolojik özellikleri incelenerek uygun proses koşulları belirlenmelidir. Bu çalışmada solvent bazlı seramik süspansiyonlar hazırlamak için kullanılan toz, dispersan, çözücü, bağlayıcı, plastikleştirici gibi katkıların oranları, reolojik özellikleri, üretim için optimize edilmiştir. Optimize edilen parametreler sayesinde elde edilen hatasız silisyum nitrür şeritler nihai malzeme üretimi için kullanıma hazır hale getirilmiştir.



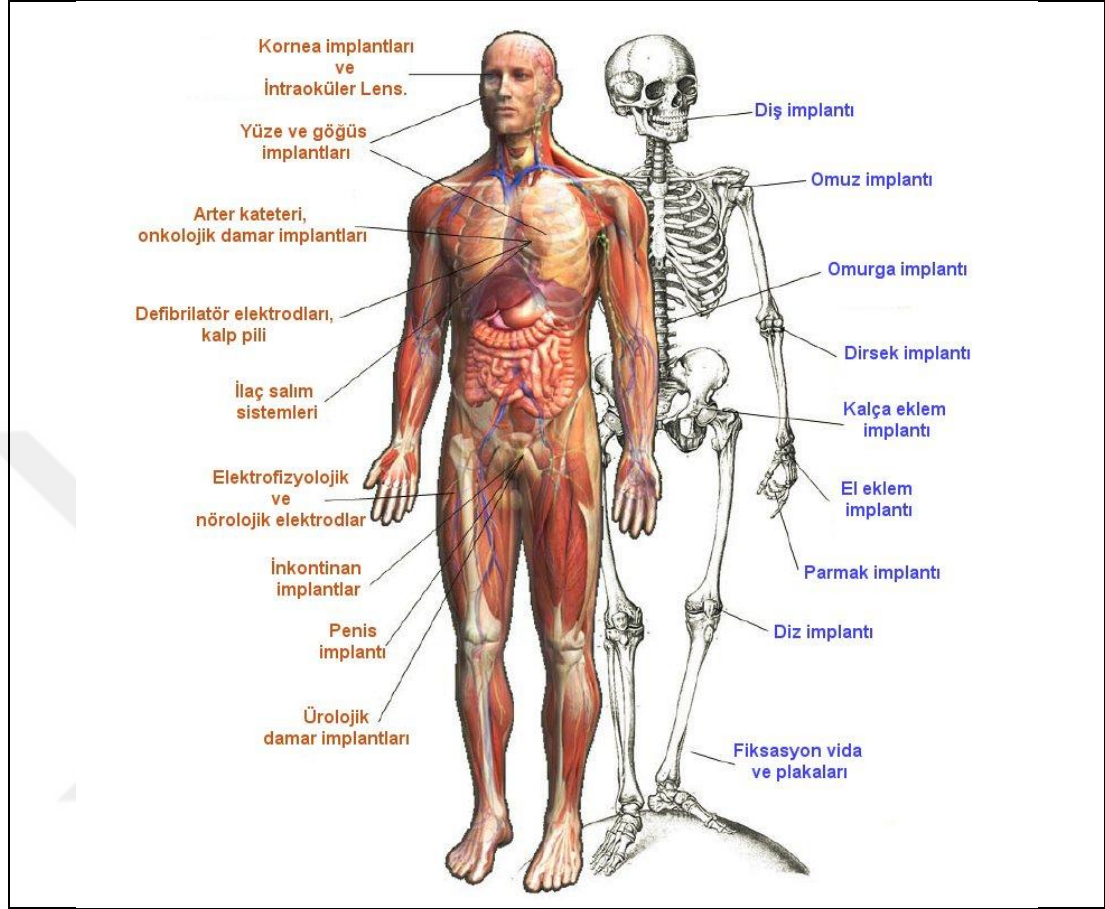
## 1. BİYOMALZEMELER

Biyomalzemeler, insan vücudundaki organ ya da dokuların işlevlerini yerine getirmek veya desteklemek amacıyla kullanılan malzemeler olup, metaller, seramikler, polimerler ve kompozitler olmak üzere 4 ana gruba ayrılırlar.

Vücut dokularının bir kısmının fonksiyonlarını yerine getiremez duruma gelmesi insanlar tarafından yapay olarak geliştirilen malzemelerin kullanımını gündeme getirmiştir. Geçici veya daimi, dahili veya harici olarak, tedavi ve onarım gibi amaçlarla vücuda dahil edilen malzemeler implant malzemeleri olarak adlandırılır. İmplant kullanımı ilk olarak 1937’ de polimetilmetakrilat (PMMA) ve yüksek molekül ağırlıklı polietilen (PE) kalça kemiği protezi olarak kullanılmaya başlanmıştır. II. Dünya Savaşı’ndan sonra paraşüt bezi, vinyon N adıyla bilinen poliamid (PA) damar protezlerinde kullanılmıştır. İlk başarılı implantlar, iskeletteki kırıkların tedavisinde kullanılan kemik plakalarıdır. Bunu 1950 lerde kan damarlarının değişimi ve yapay kalp kapaklarının geliştirilmesi, 1960 larda da kalça protezleri izlemiştir [3].

Çeşitli kaza, travma, hastalıklar sonucunda doku ve organların işlevlerinin kaybetmesi, insan yaşam kalitesi ve standartlarını önemli derecede etkilemektedir. Uygulanan geleneksel tedavi yöntemleri olan otoplastik, allograft, xenoplastik uygulamalarının yetersiz kalması sonucunda, işlevini kaybetmiş olan dokuları taklitedebilecek biyomalzemelere ihtiyaç duyulmaktadır. Biyomalzemeler, insan vücudundaki organ ya da dokuların işlevlerini yerine getirmek veya desteklemek amacıyla kullanılan malzemeler olup vücut içerisinde çeşitli fizyolojik ve mekanik etkilere maruz kalmaktadırlar. Biyomalzemelerin seçimi ve tasarımı, planlanan tıbbi uygulamanın türüne göre belirlenir. Yeni malzemelerin tasarımı, malzeme bilimi ve mühendisleri, biyomedikal mühendisleri, patoloji uzmanlarının ve klinik tedavi uzmanlarının işbirliği ile gerçekleştirilir. Yapay biyomalzemeler; insan vücudunun farklı bölgelerinde, yapay kalp kapakları, kan damarlarında stent, omuz, diz, kalça, bilek, kulak, dental protez olarak kullanılabilir [4]. İnsan vücudu

incelendiğinde implantların vücuttaki kullanım alanlarının oldukça geniş olduğu görülmektedir (Şekil 1.1).



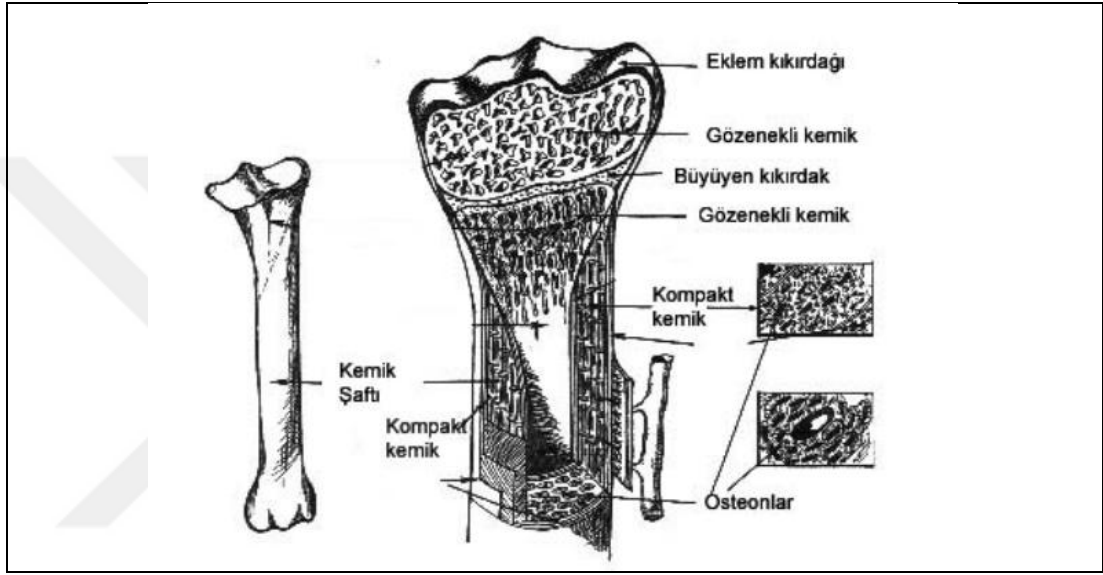
Şekil 1.1. İmplantların insan vücudundaki kullanım alanları [5,6]

Modern biyomalzemeler (Ti alaşımları, işlenmiş Co-Cr, yüksek yoğunluklu polietilen gibi), 1970'lerden beri hasar görmüş diz ve kalça eklemleri yerine protez olarak kullanılmakta olup klinik sonuçları öngörülebilir. Enfeksiyon riski, implantın gevşemesi, kemik kaybı implantın reddedilmesi gibi risklerle karşılaşılabilirdiğinden, doku uyumu ve aşınma özelliği, bir implantın başarısı için en önemli etkenlerdendir. Gün geçtikçe, implantlarda kullanılacak malzemeler de ihtiyaca bağlı olarak gelişme göstermektedir [7].

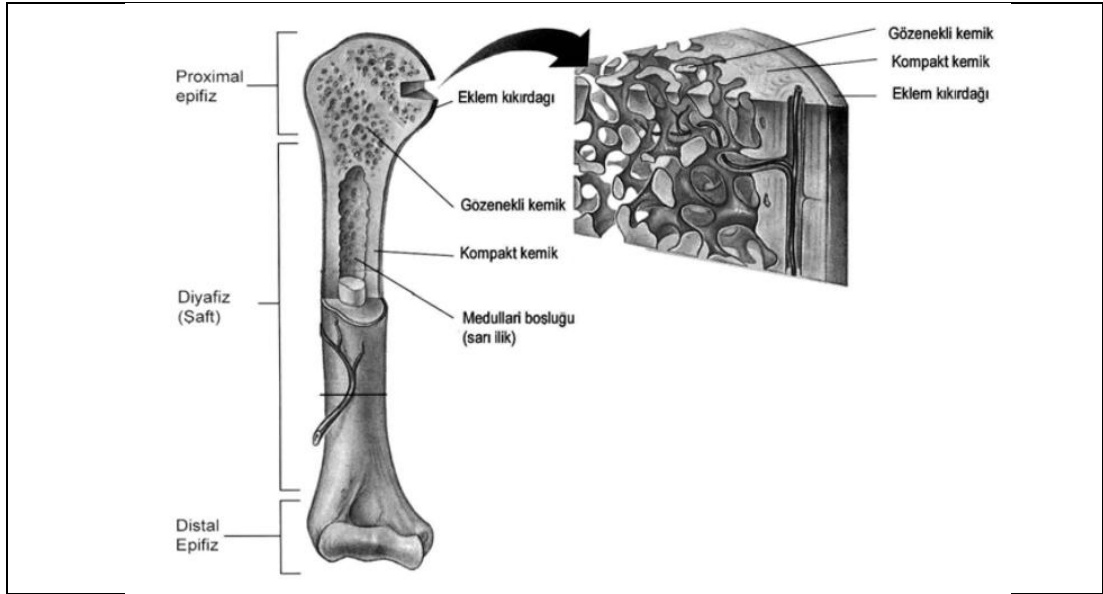
### 1.1. Kemik Yapısı

Kemik dokusunun işlevleri; gövdeye mekanik destek olma, hareketi sağlama, beyin, kalp, akciğerler gibi yaşamsal organları koruma ve destek, kemik iliği içermesi nedeniyle, dolaylı olarak kan yapımı ve bazı mineralleri depolamadır.

Kemikler yapılarına (Şekil 1.2.) göre uzun tübüler (femur, tibia, humerus) (Şekil 1.3.), kısa tübüler (metakarp, metatars, falanks), yassı (kafatası kemikleri), irregüler (sfenoid, ethmoid kemikler) ve sesamoid (patella) kemikler olarak sınıflandırılırlar. Kemikler şekillerine göre de uzun, kısa ve yassı olarak sınıflandırılırlar. Uzun kemiklerin epifiz (eklem yapan uç kısımları), diyafiz (gövde kısmı) ve metafiz (epifiz ve diyafiz arasındaki kısım) olmak üzere üç bölümü vardır. Büyümekte olan insanlarda epifiz ve metafiz büyüme plağı (fizis) ile ayrılmıştır [8, 9].

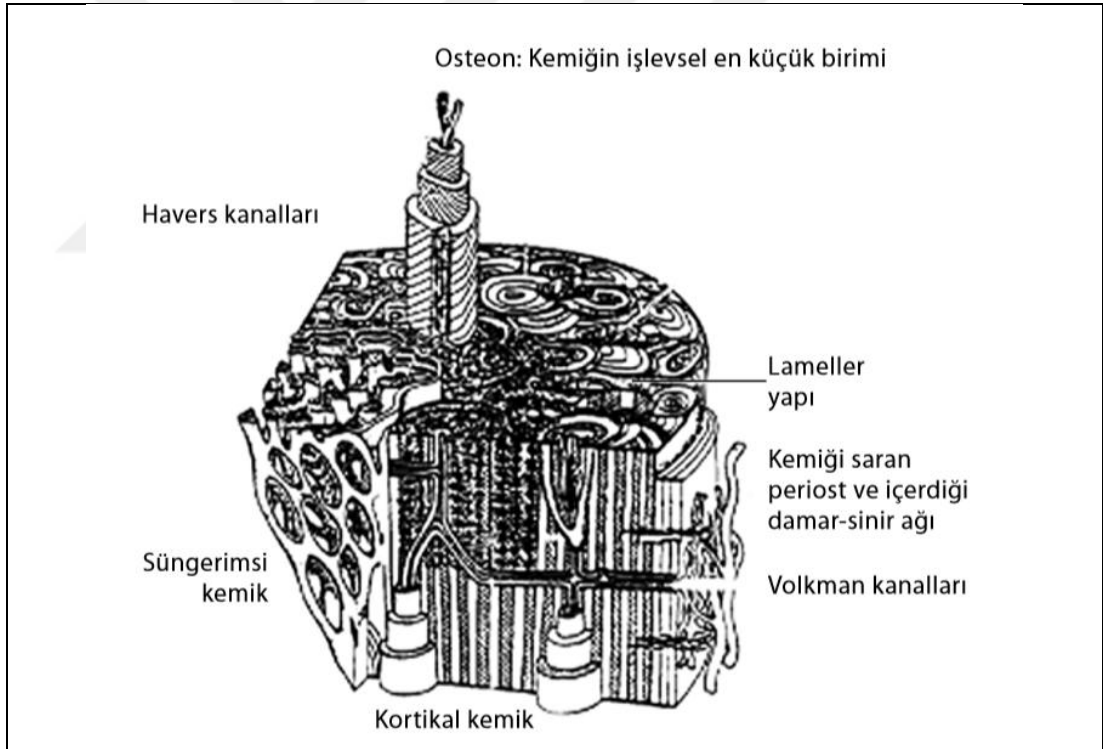


Şekil 1.2. Kemiğin genel yapısı [9]



Şekil 1.3. Genelde implantasyon yapılan femur kemiği ve kesit görünümü [9]

Sert olmasına karşın kemik canlı, kan dolaşımı yüksek ve metabolik olarak aktif-dinamik bir dokudur. Yapım ve yıkımın latince *homeostasis* olarak da adlandırılan denge içerisinde sürdürüldüğü kemiğin boyutuna bağlı olarak yaklaşık 4 ile 10 yıl içerisinde kendini tamamen yenilediği varsayılabilir. Diğer doku ve organlardan farklı olarak kemik dokusundaki onarım kendini yenileme biçiminde olmakta ve bu da rejenerasyon olarak adlandırılmaktadır. Burada kan dolaşımı olmaksızın yenilenme ve onarım olamaz. Bu nedenle yapay kemik dokusunun da yenilenmeye olanak sağlayacak ve kan dolaşımına izin verecek şekilde tasarlanması gerekmektedir. Kemik dokusunun malzeme özelliklerinin yanı sıra hiyerarşik yapısı da mekanik özelliklerini etkilemektedir. Heterojen ve anizotropik kemik dokusu ışık mikroskobunda kesitsel olarak incelendiğinde dikey ve yatay tüpler bileşkesi görünümündedir (Şekil 1.4) [10].



Şekil 1.4. Kemiğin hiyerarşik yapısı [10]

## 1.2. Skafoltlar

Kemik doku mühendisliğinde yaygın olarak kullanılan ve gözenekli bir yapıya sahip malzemelere skafolt adı verilmektedir. Skafoltlar hücre büyümesini desteklemek ve dokudaki hatalı bölgenin yeniden büyümesine olanak sağlamak amacıyla implant

malzemesi olarak kullanılmaktadır. Günümüzde doku skafoltlarının en yoğun olarak kullanıldığı yerler ortopedi, kalp ve sinirsel uygulamalardır. Bu uygulama alanlarının hepsi yüksek özellikli hücre ve ekstra hücreli matris dokunun yenilenmesini içermektedir [11].

### **1.3. İmplantların Sınıflandırılması**

#### **1.3.1. Metal implantlar**

Metalik biyomalzemeler kas-iskelet sistemimizin mekanik koşullarına en iyi uyum gösteren malzemelerin başında gelmekte olup, metalik biyomalzemeler belirli sınırlarda, ağır, uzun süreli, değişken ve ani yüklemelere karşı özelliklerini kaybetmeden dayanabilmeleri nedeniyle rağbet görmektedir. Metalik biyomalzemeler saf metal veya alaşım elemanlarına göre sınıflandırılmakta olup; paslanmaz çelikler, CoCr alaşımları, Ti alaşımlarıdır [12].

Metalik biyomalzemeler, yük taşıma özelliklerinin yanında süreli kullanımlarda aşınma dayanımının iyi olmasından, ortopedik uygulamalarda eklem protezi ve kemik yenileme malzemesi olarak kullanılmakta ve diş, kalp parçaları olarak ta sınırlı kullanılmakla birlikte teşhis ve tedavi amaçlı biyomedikal cihazların imalatında da tercih edilmektedir. Buna karşın biyouyumluluklarının düşük olması, çabuk kimyasal korozyona uğramaları kemiğe göre yüksek yoğunlukları ve alerjik doku reaksiyonlarına neden olabilecek metal iyonu salınımı gibi dezavantajları vardır[13].

Kas-iskelet sistemine binen kuvvetli yükler ve bu sistemin biyomekanik özelliklerine en uyumlu biyomalzemeler yüksek elastisite modülleri, yüksek yorgunluk direnci nedeniyle metalik biyomateryallerdir. Metalik biyomateryallerin stabilitesi daha yüksektir ve sterilizasyonu daha kolaydır ancak vücut sıvıları ile etkileşime girince farklı reaksiyonlar oluşabilmektedir. İlk kullanıma geçen metalik biyomalzeme paslanmaz çeliktir. Günümüzde kullanılan paslanmaz çelik ASTM 316L çeliğidir. Paslanmaz çeliğin içinde karbon, mangan, fosfor, sülfür, silikon, krom, nikel ve molibden bulunmaktadır. Titanyum ve kobalt-krom bazlı alaşımların daha üstün mekanik ve korozyon özelliklerinden dolayı günümüzde paslanmaz çeliğin artoplasti cerrahisinde kullanımı kısıtlanmıştır.

Titanyum ve titanyum alaşımları mükemmel biyomekanik özelliklere sahiptir. Titanyum inert özelliğe sahiptir. Toksik olmaması, alerjik reaksiyon oluşturmaması, doku içinde renk değiştirmemesi, manyetik özelliği olmaması, küçük boyutlu implantların üretilebilmesi titanyumun ortopedik kullanımını arttırmaktadır. Orta seviyedeki elastisite modülü, yüksek yorulma direnci, yeterli korozyon direnci ve düşük ağırlığı nedeniyle günümüzde ortopedik cerrahide tercih edilir olmuştur [14].

### **1.3.2. Polimer implantlar**

Polimerlerin biyomalzeme olarak ortopedik cerrahide oldukça eski ve yaygın kullanım alanları vardır. Vücutta eriyebilen polimerlerin, kırık kaynaması oluştuktan sonra tekrar bir implant çıkartma cerrahisi gerektirmemesi gibi çok önemli bir avantajı vardır. Vücut zaman içinde bu materyalleri absorbe etmektedir. Ancak bu malzemeler henüz metal malzemeler kadar güven verici bir kemik tespiti olanağı verememektedir. Çok yüksek moleküler ağırlıklı polietilen eklem protezlerinin yük binen bölümlerinde çok uzun zamandan beri kullanılan en önemli plastik polimerdir [15].

Polimer biyomalzemeler biyomedikalde en çok kullanılan malzemelerdir. Bumalzemeler kardiyovasküler veya yumuşak dokuların transplantasyonunda (değiştirilme uygulamaları), yapay kalplerde, yapay kalp kapakçıklarında, kontaklenlerde kullanılmaktadır. Polimerler, tekrarlı üniteler olan ve “mer” adı verilen moleküllerin bir araya gelerek büyük molekülleri oluşturması ile meydana gelen organik malzemelerdir. Bumoleküller arasında kovalent bağ mevcuttur. Büyük moleküller ise çapraz bağlanmadıkları durumlarda birbirlerine zayıf Van der Waals ile bağlıdır. Polimerler kovalent bağlı olmalarından dolayı zayıf ısı ve elektrik iletkenliklerinesahiptirler.

Moleküllerin molekül ağırlıkları, yapıdaki zincirlerin yapıları, kompozisyonları polimerlerin mekanik özelliklerini belirleyen en önemli etmenlerden bazılarıdır. Polimerler, metal ve seramiklere nazaran daha düşük dayanıma sahip malzemelerdir. Ancak polimerlerin kopmadan uzama kabiliyetleri diğer malzemelere göre dahaiyidir. Polimer biyomalzemeler vücutta yüke maruz kalacak uygulamalarda tercih edilmezler, sadece ultra yüksek molekül ağırlıklı polietilen (UHMWPE) kalça

ve diz implantlarında kullanılır. Bunlara rağmen polimer biyomalzemelerin mekanik özellikleri birçok implant uygulaması için kullanılmaya yeterlidir [11].

Günümüzde çok sayıda sentetik polimer bulunmaktadır. Polietilen (PE), poliüretan (PU), politetrafloroetilen (PTFE), poliamid (PA), polimetil metakrilat (PMMA), polietilen tereftalat (PET), silikon kauçuk (SR), polisülfon (PS), polieter eterketon (PEEK), poli(laktik asit) (PLA) ve poli (glikolik asit) (PGA) gibi çok sayıdaki polimer çeşitli biyomedikal alanlarda kullanılmaktadır [16].

### 1.3.3. Seramik implantlar

“Biyoseramik” olarak adlandırılan seramikler, camlar ve cam-seramikler medikal uygulamalarda otuz yılı aşan bir süredir kullanılmaktadır. Bu malzemelere olan ilgi giderek artmakta ve bu malzemelerin bir kısmı vücut dokusu yerine kullanılabilir biyomalzemeler olarak kabul edilmektedir. Biyoseramiklerin en önemli avantajı, insan vücudu ile uyumluluğu, kendisini çevreleyen dokular ile teması sırasında yan etkilere (iltihaplanma, pıhtı vb.) neden olmaması ve mekanik özelliklerinin iyi olmasıdır.

Seramik malzemeler implant, biyoaktif ya da yarı inert ve biyoçözünür veya non-inert malzeme olarak implant amaçlı kullanılabilir [17].

İlk defa 1920 yılında trikalsiyum fosfat (TCP) kemik boşluklarını doldurmak amaçlı kullanılmıştır. Buna karşın TCP ve alçı gibi malzemeler yükleme altında zayıf seramiklerdir. Bu nedenle daha tok ve daha sağlam seramiklere gereksinim duyulmuştur. İleri teknoloji seramiklerigünümüzde doku mühendisliği, diş implantları ve tamiri, kalça artoplastisi için femur başı, kalça eklem çukuru, iskelet için kemik dolguları gibi alanlarda kullanılmaktadır [1, 18].

1965 yılında alüminanın ( $Al_2O_3$ ) kalça eklemde kullanımını içeren ilk patent alınmıştır. Bu çalışmaları sentetik kalsiyum fosfat seramikleri (kalsiyum ve/veya fosfor içeren seramik veya camlar) ve zirkonya kullanımı izlemiş olup bu malzemeler TCP ve alümina malzemelere alternatif olarak geliştirilmiştir. Alümina, zirkonya, hidroksiapatit, trikalsiyum fosfat, silisyum nitür gibi malzemelerin özellikleri kıyaslandığında optimum mukavemet ve toklukluğun silisyum nitürde olduğu söylenebilir [1].

Alümina ve zirkonya yıllardır klinik uygulamalarda kullanılmakta olan biyoinert ve biyouyumlu malzemeler olsa da bu seramikten yapılan implantlarda alüminanın düşük kırılma tokluğu ve zirkonyanın biyolojik ortamda yüksek oranda bozunması nedeniyle sıkça kırıklar meydana gelmektedir. Bu kısıtlamaların üstesinden gelmek için silisyum nitrür alternatif olarak düşünülmektedir. Bal ve arkadaşlarının yaptığı araştırmada belirtildiği gibi,  $Al_2O_3$  yerine  $Si_3N_4$  kompozit kullanıldığında kırılma tokluğu ve eğme mukavemeti gibi mekanik özelliklerin alüminaya göre daha iyi sonuç verdiği görülmüştür. Bunun yanısıra, zirkonya esaslı kompozit kullanıldığında kullanım süresinin artışına bağlı olarak eğme mukavemetinin azalması problemi  $Si_3N_4$  seramiklerde görülmemiştir [19, 20].

Alümina, zirkonya ile güçlendirilmiş alümina gibi seramik malzemeler metal biyomalzemelere vida yuvaları, femoral kafa, kaplamalar, dişte kullanılan porselenler vs. olarak kullanılmaktadır. Seramik implantlara örnek verilecek olursa kaplamalar, skafoltilar, kemik dolgu malzemeleri, femoral kafalar, kalça implantları, diş kaplamaları vs. gösterilebilir [11].

Seramikler, dişçilikte dolgu malzemesi, altın-porselen kaplama ve protez parçaları olarak yaygın bir biçimde kullanılmakta ve “diş seramikleri” olarak adlandırılmaktadır.

Biyoseramikler, diş tedavisi dışında da sert doku implantı olarak kullanılmaktadırlar. Biyoseramikler, “biyoinert” ve “biyoaktif” olmak üzere iki grupta incelenebilir. Biyoaktif seramik, doku ve implant arasında kimyasal bağ oluşumuna izin verenseramiktir. Yapısal işlevlerine göre seramikler oksit seramik, kalsiyum fosfat seramikleri, cam ve cam seramik olarak sınıflandırılabilir.

Oksit Seramikler; inert yapıda olan ve oksijen iyonlarının oluşturduğu düzlemde metaliyonlarının dağılmasıyla oluşan polikristalin seramiklerdir. İki önemli türü alümina ( $Al_2O_3$ ) ve zirkonyadır ( $ZrO_2$ ).

Kalsiyum-fosfat seramikler; kalsiyum ve fosfat atomlarının çoklu oksitleri şeklindeki yapılardır. Hidroksiapatit,  $Ca_5(PO_4)_3OH$ , trikalsiyum fosfat,  $Ca_3(PO_4)$  ve oktakalsiyum fosfat  $Ca_8(PO_4)_3 \cdot 2OH$  bu yapılara örnektir.



Kalsiyum fosfat bazlı biyoseramikler tıpta ve dişçilikte uzun yıllardan berikullanılmaktadır. Bu malzemeler, ortopedik kaplamalar ve diş implantlarında, yüzkemiklerinde, kulak kemiklerinde, kalça ve diz protezlerinde “kemik tozu” olarak kullanılmaktadırlar. Tüm kalsiyum fosfat seramikleri değişen hızlarda biyolojik olarak bozunurlar. Kalsiyum fosfat seramiklerin sinterlenmesi genellikle 1000-1500 °C’de gerçekleşir ve bunu istenilen şekile sıkıştırılması izler. Tüm kalsiyum fosfat seramikleri değişen hızlarda biyolojik olarak bozunurlar.

Cam ve cam-seramikler; silika ( $\text{SiO}_2$ ) temelli seramiklerdir. Cam seramikler lityum/alüminyum veya magnezyum/alüminyum kristalleri içeren camlardır. Biyocamda ise silika gruplarının bazıları kalsiyum, fosfor veya sodyum ile yer değiştirmiştir ( $\text{SiO}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO.P}_2\text{O}_5$ ). Böylece doku ve implant arasında kimyasal bağlanma gerçekleşir [21].

#### **1.3.4. Kompozit malzemeler**

II. Dünya savaşı esnasında mevcut konvensiyonel malzemeler tek başlarına teknoloji karşısında belli ihtiyaçlara cevap veremez hale gelmesi ile kompozit malzemelerin geliştirilmesine başlamıştır. Kompozit malzemeler homojen malzemelere kıyasla yapısal uyumluluğu, dayanımlarının yüksek olması, bileşenlerinde mevcut olmayan özelliği tek başına sağlamaları ve düşük elastisite modülüne sahip olmalarından dolayı, özellikle ortopedik ve dental uygulamalarda tercih edilir hale gelmiştir.

“Kompozit”, farklı kimyasal yapıdaki iki ya da daha fazla sayıda malzemenin, sınırlarını ve özelliklerini koruyarak oluşturduğu çok fazlı malzeme olarak tanımlanabilir. Dolayısıyla kompozit malzeme, kendisini oluşturan bileşenlerden birinin tek başına sahip olmadığı özelliklere sahip olur. Kompozit malzeme, “matris” olarak adlandırılan bir malzeme içerisine çeşitli güçlendirici malzemelerin katılmasıyla hazırlanır. Matris olarak çeşitli polimerler, güçlendirici olarak ise çoğunlukla cam, karbon ya da polimer lifler, bazen de mika ve çeşitli toz seramikler vücut içi uygulamalarda güvenle kullanılabilir.

Kompozitlerin sağlayabileceği diğer üstünlükler, korozyona direnç, metal yorgunluğunun ve metal iyonlarının salınımının görülmemesi ve kırılma azalmasıdır. Metal iyonları örneğin nikel ve krom salımı implantı zayıflatmaktan

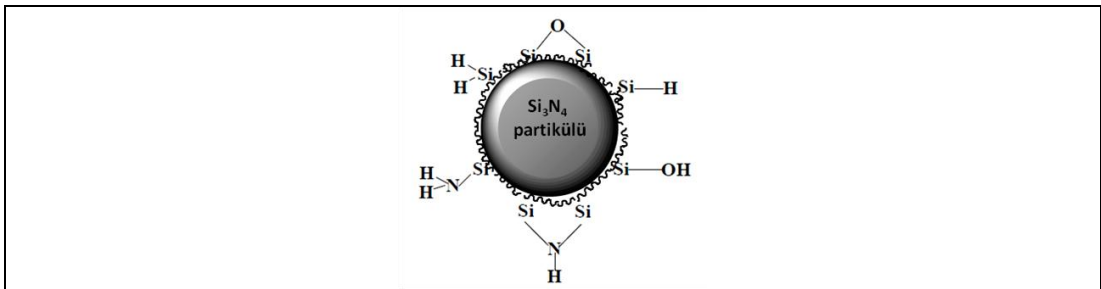
başka, alerjik reaksiyonlara da neden olur. Kompozitler, ortopedi ve diş hekimliği uygulamaları, dişında yumuşak doku implantı olarak da kullanılırlar [22].



## 2. Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> SERAMİKLERİ

Silisyum nitrür, uzun süredir bilinmesine rağmen seramik malzeme olarak kullanılıp geliştirilmesi son 50 yıla dayanmaktadır. Silisyum nitrür, yüksek mekanik mukavemet, yüksek sertlik ve kırılma tokluğu, yüksek sıcaklık ve tribolojik uygulamalar gibi iyi performans özelliklerine sahip olup uzay, otomotiv, kimya endüstrisi ve biyomalzeme alanlarında, kesici takımlar, otomotiv motorlar, gaz türbinleri, elektronik altlık, vb. uygulamalara sahiptir. Mühendislik uygulamaları için kullanılabilir olmasını sağlayan özellikler olan yüksek termal şok dayanımı, aşınma direnci, mukavemet ve sürünme direnci, kimyasal kararlılık, korozyon direnci ve alümina seramiklerden daha iyi mekanik özellikleri, vb. yanı sıra biyouyumluluk gibi özellikleri nedeniyle yüksek sıcaklık uygulamalarında, roket motorlarında, biyomedikal alanda metallerin yerini almıştır. Kullanım ömrünün uzunluğu gibi özelliklerinden dolayı biyomedikal uygulamalar için de adaydır [23-26].

Silisyum nitrür seramikler oksit seramiklerle karşılaştırıldığında su bazlı süspansiyonunun hazırlanması oldukça zor ve karmaşıktır. Silisyum nitrür tozunun yüzeyindeki (Si<sub>2</sub>NH ve SiNH<sub>2</sub>) amin yapıları gibi hidrofobik grupların varlığı silisyum nitrür sulu süspansiyonlarının reolojik özelliklerini kötüleştirir. Silisyum nitrür partiküllerinin yüzey grupları Şekil 2.1’ de verilmiştir [27].



Şekil 2.1. Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> partiküllerinin yüzeydeki kimyasal grupları [27]

Buna ek olarak farklı firmalar tarafından üretilen silisyum nitrür tozları partikül şekli, boyut dağılımı, çözülebilir iyon miktarı ve tipi gibi farklı özellikleri nedeniyle süspansiyonlardaki reolojik özelliklerde farklılık gösterir. Bu nedenle mükemmel reolojik özellikteki silisyum nitrür süspansiyonlarını hazırlamak oldukça zordur [27].

Silisyum nitrür tozu üzerindeki silanol grupları asidik davranış gösterir ve düşük  $pH_{IEP}$  (izoelektrik nokta) ile sonuçlanır, amin grupları varlığında ise yüksek  $pH_{IEP}$  ile sonuçlanır. Silisyum nitrür tozlarında genellikle ikincil silamin grupları totaldeki silamin gruplarından daha baskın olmaktadır. Böylece pH'a bağlı dağılım davranışı ve çeşitli yüzey gruplarının fraksiyonuna bağlı olarak silisyum nitrür tozlarının izoelektrik nokta değerleri genellikle  $pH_{IEP}$  (3-9) arasında geniş bir dağılım gösterir. Silisyum nitrür tozuna ait dispersan ilaveli ve ilavesiz zeta potansiyel grafiği silisyum nitrür tozlarının yüzey gruplarının baskınlığına göre dispersan seçiminde büyük rol oynar. Örneğin yüzey gruplarında asidik silanol gruplar baskınsa dispersan seçimi olarak katyonik dispersan seçilir, buna karşın bazik gruplar baskın ise anyonik dispersan seçilir [28].

Silisyum nitrür, mekanik ve biyolojik özellikleri nedeniyle ortopedik uygulamalar için cazip olmakla birlikte alümina gibi seramiklerin kullanıldığı yapay diz eklemi, kalça eklem protezi uygulamalarına da sahiptir. Silisyum nitrür, sitotoksik olmaması, yüksek kırılma tokluğu, uzun ömürlü olması, aşınma direnci ve düşük sürünme katsayısı nedeniyle biyomalzeme olarak klinik uygulamalarda kullanılabilir. Omurga cerrahisi, omurga füzyon implantları, kemiğin birleşmesini sağlayacak implantlar, cerrahi vida ve plaklar, omurga disk cerrahisi, kemik ve diz protezleri, kalça protezi femur başı ve eklem çukuru, çene ve yüz yeniden yapılandırma implantları gibi kullanım alanları mevcuttur. Ayrıca kısmi olarak X-ışınını geçiren (radiolucent) malzeme olduğu ve düzlem radyografisinde görüntülenebildiği için cerrahi implantasyon uygulamalarında cerrahların işlerini kolaylaştırdığı gibi geri bildirimlerde bulunmaktadır [7,29, 30].

## 2.1. $Si_3N_4$ Kristal Yapısı

Silisyum nitrürün mukavemeti, sürünme direnci ve termal şok dayanımının iyi olması nedeniyle yüksek sıcaklıkta çalışan gaz türbin motorlarında, turbo şarj rotorlarda, kesici takımlarda, kaynak torç nozulunda ve aşınan parçalarda metallerin yerini almıştır. Yüksek sıcaklıklarda yüksek mukavemet ( $1000^\circ C$ 'de 900 MPa), düşük termal gerilmesi sebebiyle iyi termal şok direnci BN gibi diğer yüksek sıcaklık yapısal malzemeleri ile kıyaslanırsa iyi bir oksidasyon direncine ve çok iyi aşınma direncine sahiptir [26].  $Si_3N_4$  kristalinin tipik özellikleri Tablo 2.1'de verilmiştir [31].

Tablo 2.1. Silisyum nitrür kristalinin tipik özellikleri

Özellikler	Değerler
Ayrışma Sıcaklığı (°C)	1900
Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )	3,2
Isıl iletkenlik (W/mK)	15–50
Isıl difüzyon katsayısı(cm/sn)	0,08–0,29
Özgül ısı (J/kg°C)	700
Elektriksel direnç (Ωcm)	10 <sup>13</sup>
Mikro sertlik (Vickers, MN/m <sup>2</sup> )	1600–2200
Young modülü (GN/ m <sup>2</sup> )	300–330
Reaksiyon bağlı Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	120

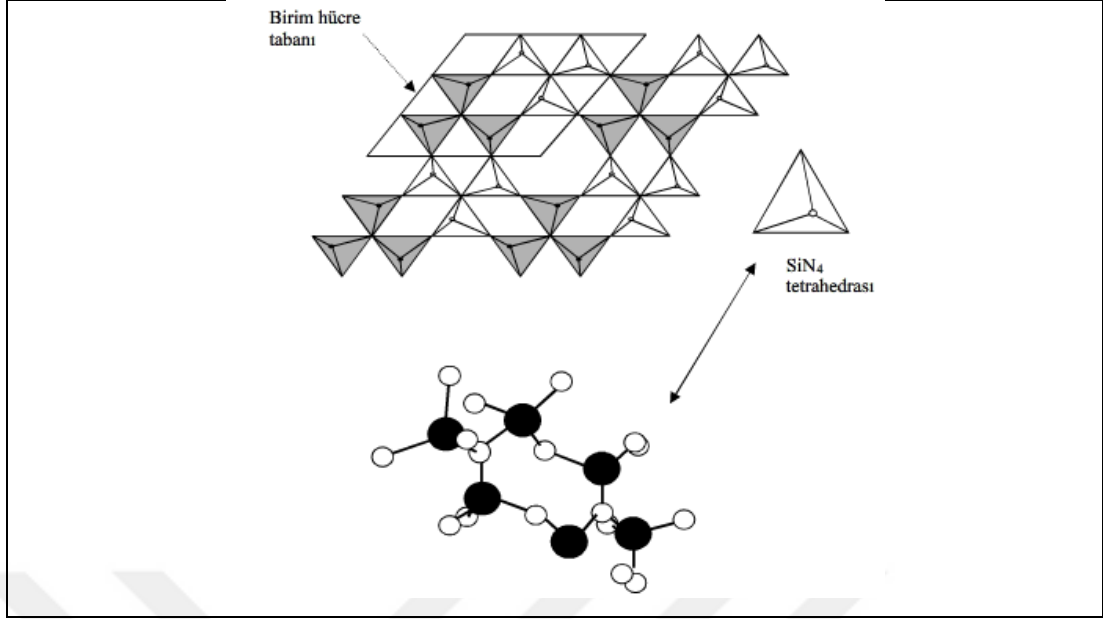
Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, α ve β olmak üzere aynı hegzagonal kristal yapıda, fakat farklı istif dizisine sahip başlıca iki faz olarak bulunur. Hardie ve Jack tarafından yapılan çalışmalarda her iki formun da hegzagonal yapıda olduğu; fakat X-ışınları difraksiyonunda gözlemlenen farkın, düşük sıcaklık formu olan α'nın c-eksenin, yüksek sıcaklık formu olan β'nın c-ekseninden yaklaşık iki kat fazla olmasından kaynaklandığı belirtilmiştir [32].

Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> modifikasyonları (Tablo 2.2'de) α- Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ve β- Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> modifikasyonları halinde belirtilmiş olup α, ABCD; β ise ABAB şeklinde istiflenir. Bu durum α fazının daha sert olmasıyla sonuçlanır; ancak α fazı, yüksek sıcaklıklarda β fazıyla kıyaslandığında kimyasal olarak kararsızdır.

Tablo 2.2. α- Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ve β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>'ün modifikasyonları [33]

	a (Å)	c (Å)	c/a	Yoğunluk (gr/cm <sup>3</sup> )
α-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	7,748	5,617	0,725	3,180
β-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	7,608	2,911	0,383	3,187

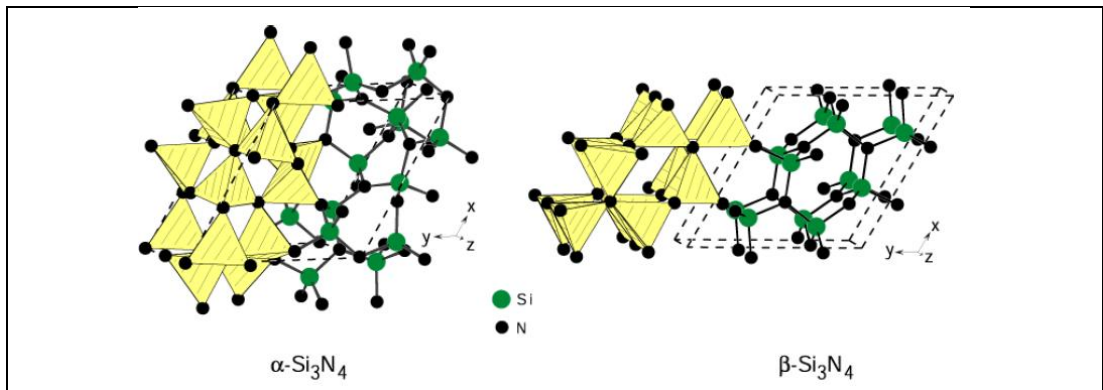
Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>'ün kristal yapısında (Şekil 2.2) her bir Si atomu bir tetrahedronun ortasında ve her bir N atomu trigonalde ve üç silisyum atomu ile hemen hemen düzlemsel koordinasyondadır ve böylece 3 SiN<sub>4</sub> tetrahedrasını bağlamaktadır [33].



Şekil 2.2.  $\text{Si}_3\text{N}_4$  kristal yapısının gösterimi [33]

$\text{Si}_3\text{N}_4$  güçlü kovalent bağ yapısına sahip olması nedeniyle difüzyon katsayısı düşüktür. Bu nedenle  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 'ün saf halde sinterlenmesi oldukça zordur.  $\text{Si}_3\text{N}_4$  esaslı seramiklerin özellikleri; sinterleme öncesi izlenen yola, sinterleme ilavelerine ve sinterleme tekniğine bağlı olarak değişmektedir.

$\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$  ve  $\gamma$  olmak üzere üç farklı kristal yapısına sahiptir.  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  ve  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  normal azot basıncı altında elde edilebilirken,  $\gamma$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  yapısı çok yüksek basınç ve sıcaklık altında elde edilebilmektedir ve  $\alpha$  ve  $\beta$  kadar yaygın bir yapı değildir.  $\alpha$  ve  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  hegzagonal kristal yapıya sahipken (Şekil 2.3.),  $\gamma$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  kübik spinel yapıdadır.



Şekil 2.3.  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  ve  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  kristal yapılarının gösterimi [34]

$\alpha$  ve  $\beta$  kristal yapılarının her ikisinde  $\text{Si}_3\text{N}_4$  tetrahedral ünitelerinden oluşan bir ağ yapısına sahiptir ancak bu ünitelerin dizilimi farklıdır.  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 'ün latis parametreleridir ve ABCDABCD... şeklinde Si-N tabaka dizilimine sahiptir.  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  ise ABAB... şeklinde Si-N tabaka dizilimine sahiptir. Her köşe üç tetrahedra ünitesine aittir [34].

## 2.2. $\text{Si}_3\text{N}_4$ Faz Dönüşümü ve Faz Diyagramları

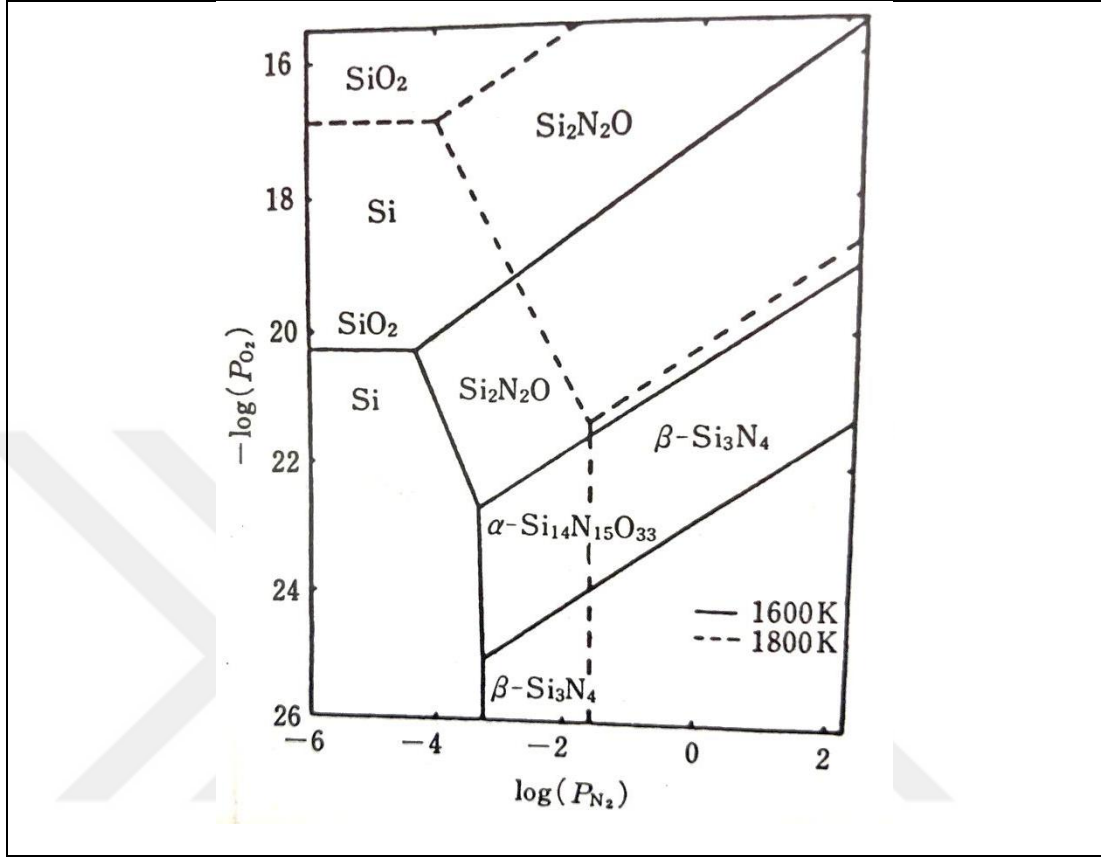
Bir cisim bağ kuvvetleri etkisi altında en düşük enerjili denge konumunda bulunan atomlar grubundan oluşur. Homojen olarak dizilmiş atomlar kararlı denge halinde belirli bir faz meydana getirir. Ancak koşullar değişirse enerji içeriği değişir, denge bozulur, atomlar daha düşük enerji gerektiren başka bir denge konumuna geçerek değişik biçimde dizilir ve sonuçta yeni bir faz oluşur. Fazların oluşumunda ve dönüşümünde ana etken enerji içeriğidir, bu içeriği değiştiren üç ana etken vardır: sıcaklık, basınç ve bileşimdir [35].

Si-N-O sistemi Si,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  ve  $\text{Si}_3\text{N}_4$  içermektedir.  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  ve  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 'a ait termodinamik fonksiyonlar katı hal denklemindeki buhar faz basıncına veya katının termal dekompozisyon basıncı ile ölçülebilir.



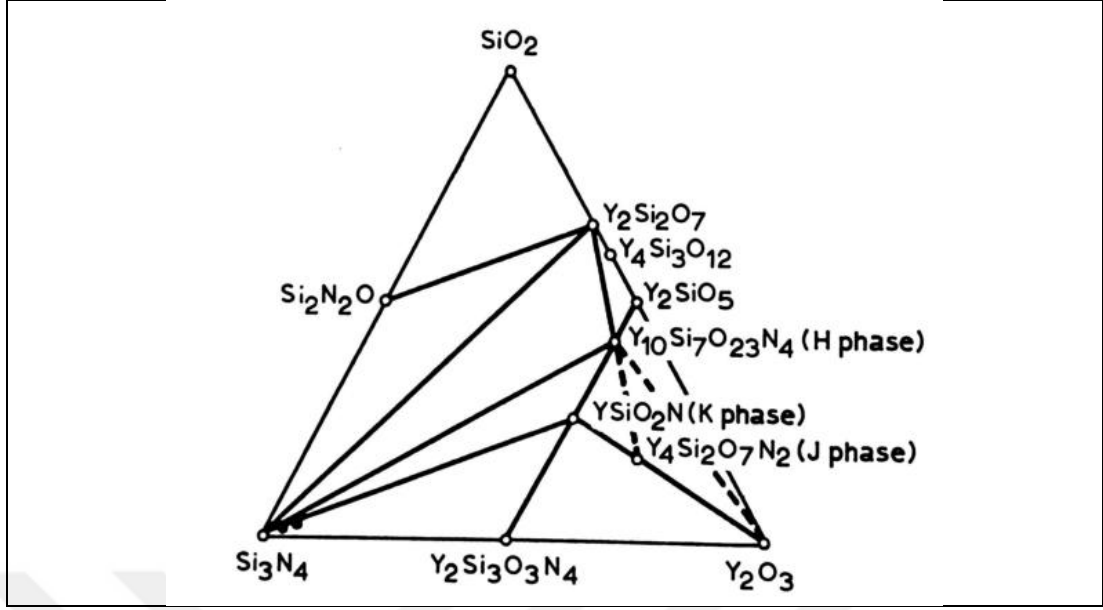


Si-O-N faz diyagram sisteminde (Şekil 2.5) saf  $\text{Si}_3\text{N}_4$  fazında sadece  $\beta$  fazı kararlıdır.  $\alpha$  fazı düşük sıcaklıklarda kararlı olup aslen oksinitrürdür.



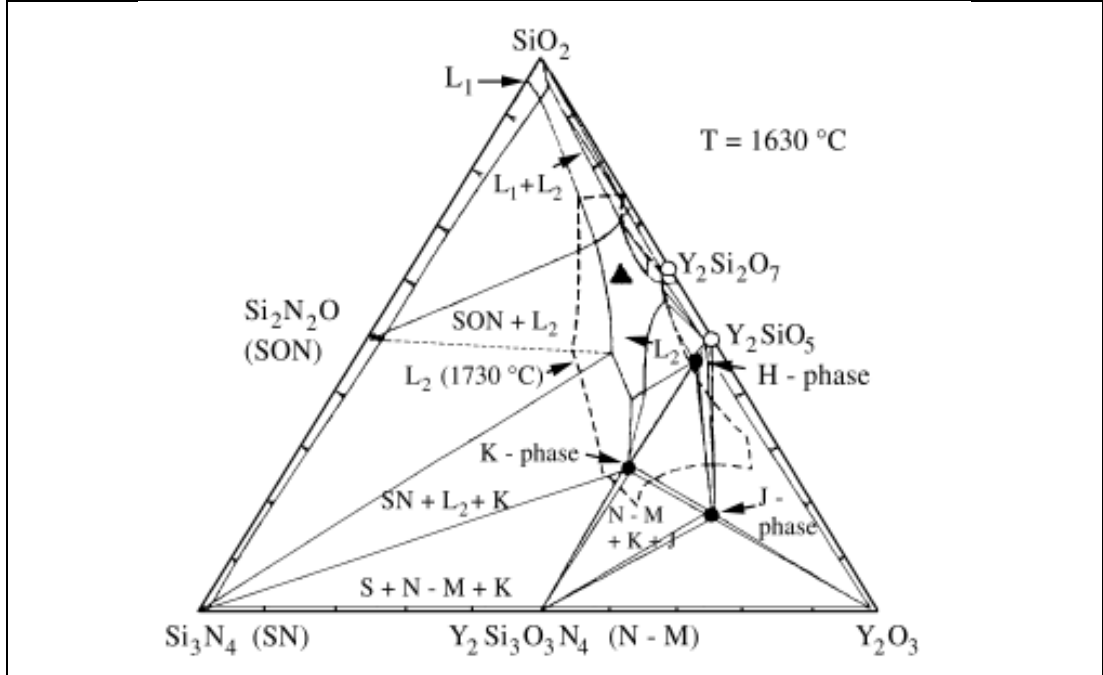
Şekil 2.5. Si-O-N faz diyagram sistemi [36]

1600-1750 °C'de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ - $\text{SiO}_2$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$  faz ilişkisine ait üçlü faz diyagramında (Şekil 2.6) kristal faz  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 'dür.  $\text{Y}_2\text{O}_3$  kullanıldığında tane sınırlarında kristalin bir faz olarak  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 'e ilaveten  $\text{Y}_2\text{Si}_3\text{O}_3\text{N}_4$  ( $\text{Si}_3\text{N}_4 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$ ) oluşur. Üçüncü faz olarak  $\text{YSiO}_2\text{N}$  kompozisyonu ile benzer kompozisyonda bir sıvı faz oluşur. Sinterleme için bu sıvı faz gereklidir.



Şekil 2.6. 1600-1750 °C’de SiO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> faz ilişkisine ait üçlü faz diyagramı [36]

Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> üçlü sistemi için ötektik sıcaklık çizgisi 1550 °C’dedir. Bununla birlikte, başlangıç tozunun Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içeriği nedeniyle ötektik sıcaklık daha düşüktür. Artan sıcaklığa bağlı olarak, bozunma-tekrar çökeltme meydana gelebilmektedir. α’dan β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> fazına dönüşümyaklaşık 1650 °C’de tamamlanır. 1630 °C’de ikincil faz olarak adlandırılabilen ikincil H-fazı halen kristalindir (Şekil 2.7.).



Şekil 2.7. Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>sisteminde H10 fazının gösterimi [37]

### 2.3. Poroz Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Seramik Malzeme

Poroz malzemeler, yoğun biyomalzemelere ve homojen poroziteye sahip biyomalzemelere göre avantajlıdır. Fonksiyonel derecelendirilmiş (graded/gradient) malzemeler, mikroyapı ve özelliklerinde sürekli değişim (gradient) ya da kademeli (graded) değişime sahiptir. Fonksiyonel derecelendirilmiş malzemenin bütünündeki özellikler, onu oluşturan ayrı ayrı her malzeme için eşsiz ve farklıdır. Derecelendirilmiş malzeme ile, kompozit malzemedeki keskin arayüzeyler yerini dereceli arayüzeyle bırakmıştır. Böylece farklı malzemeler arasında daha yumuşak bir geçiş sağlanmaktadır. Belirli bir uygulama alanı için istenen özelliğe göre tasarlama imkanı verir. Üretim yöntemlerine bağlı olarak maliyet değişebilmektedir. Gün geçtikçe yapılacak araştırmalar ve prodesteki gelişmeler sayesinde üretim maliyetleri düşürüldükçe uygulama alanları daha da artacaktır. Uygulama alanları çok geniş olup bunlardan bazıları; uzay, biomedikal, ilaç, savunma teknolojisi, enerji, optoelektronik, vs.'dir [38,39].

Mühendislik malzemelerine mekanik, morfolojik, bileşim ve yapısal özellikler yönünden avantajlar sağlar. İstenilen incelik ve kalınlıkta olarak üretmek mümkündür ve farklı üretim yöntemleri mevcuttur. İşlevsel derecelendirilmiş malzemeler, 21.yy'da üretim yöntemlerine yenilikçi niteliğinde bir gelişmiş malzemedir. Spesifik yapısal, bileşimsel, morfolojik ve mekanik özelliklere sahip malzemelerin isteğe göre tasarlanması için avantajlar sunar. Günümüzde diş ve ortopedik uygulamalar için biyomalzeme üretiminde kullanılmaktadır. Derecelendirilmiş porozite, doku mühendisliğinde kafes yapımında, tümör ve travma cerrahisinde, omurga cerrahisinde, yapay omurga kafeslerinin geliştirilmesinde de kullanılmaktadır [38,39].

İnsan vücudu doğal olarak yüksek oranda derecelendirilmiş bir yapıya sahiptir. Doğal kemik, yapısı gereği fonksiyonel derecelendirmenin biyolojik adaptasyonla kullanımı için iyi bir örnektir. Kemik mimarisi özellikle tekdüze poroziteye sahip olmayıp kemiğin kesiti incelendiğinde dış kısmında düşük poroziteli hatta neredeyse yoğun denebilecek kortikal kemiği, iç kısımda ise yüksek poroziteli süngerimsi kemik olduğu görülmektedir. Poroz biyomalzemeler, içteki por yüzeyleri inorganik, organik veya biyolojik kaplamalarla modifiye edilebilir ve içteki porlar, biyoyumlu

ve biyobozunur malzeme veya canlı hücre ile doldurulabilir. İmplantta osteoblast çoğalması, kemik büyümesi ve damar gelişimi için gerekli minimum por çapı 100 µm olup birbirine bağlı por yapısına sahip olmalıdır [39-43].

Gelişmiş poroz implant malzemelere talebin artması sonucunda fonksiyonel derecelendirme kavramı biyomalzemeler için de düşünölmeye başlanmıştır. İmplant konusunda, doku ve implant arasındaki entegrasyonun zayıf olmasından dolayı implantın gevşeyip yerinden çıkması gibi sorunlar artış göstermiştir. Bu problemin üstesinden gelebilmek için porozite özelliği yönünden fonksiyonel derecelendirilmiş malzemeler ideal bir çözüm olmaktadır. Dış yüzeyi yüksek oranda poroziteli, iç kısmı ise yoğun olan malzeme, doku ile etkileşimi yüksek olup fiziksel yüklere karşı yüksek dayanım gösterebilecek nitelikte implant üretilmesini sağlar. Kemığın kortikal ve süngerimsi olmak üzere ikili yapısını taklit eden dereceli porozite içeren ve bu porlar arasında yeterli bağlantının olduğu poroz implant malzeme tasarımı oldukça önemli ve ilgi çekicidir [43].

Pek çok doğal ve yapay biomedikal malzemeler, poroz fonksiyonel dereceli malzemelerdir. Son yıllarda çalışmalar bu malzemelerin ağırlık ve mukavemeti üzerine yoğunlaşmaktadır. Osteoimplant olarak kullanılacak biyoseramiklerin mekanik özelliklerini geliştirmek ve hücreselel penetrasyonu arttırmak için, yüzeyden merkeze doğru porozitede bir geçişe sahip fonksiyonel derecelendirilmiş malzeme tasarlanmıştır. Bu malzemeler, homojen olmayan ve farklı hacim oranları ile derecelendirilmiş malzemelerden oluşur. Bunlar, malzemenin mekanik özelliklerini değiştirir. Malzeme içerisindeki fiziksel özelliklerin derecelenmesinden dolayı mekanik yönden yapıları analiz edilmektedir. Çok fonksiyonlu özelliklerinden dolayı mühendislik uygulamalarında giderek kullanımını artmaktadır [39, 41, 44].

Poroz  $Si_3N_4$  ürünlerin omurga ve omurlararası füzyon cerrahisinde 15 yıldır Avustralya'da kullanılmakta olup herhangi bir yan etkiye rastlanmamıştır. Amerika'da ise yoğun  $Si_3N_4$  omurga cerrahisinde bir süredir kullanılmakta olup herhangi bir olumsuz etki saptanmamıştır. Klinik çalışmaların olumlu sonuçları değerlendirildiğinde  $Si_3N_4$  malzemenin önümüzdeki yıllarda biyomalzeme olarak kullanımını için gelişmelerin devam edileceği görölmektedir. Malzeme ve üretim maliyetleri, tekrarlanabilirlik, güvenilirlik, üretimde hassasiyet gibi teknik yönlerden

gelişmeler devam ettikçe kısıtlamalar ortadan kalkarak kullanımı çok daha cazip hale gelecektir. Bu malzemeler, hastaların yaşam kalitesini ve implantın uzun ömürlülüğünü arttırıcı yönde olumlu olarak değerlendirilmektedir. Zarar görmüş, travma geçirmiş kemiklerin yenilenmesi ile hastaların yıllar içerisinde ortaya çıkan acı ve sıkıntılarını gidererek ihtiyaçlarının en uygun şekilde karşılanması söz konudur [1, 20,30].

Yüksek miktarda porozite içeren, makro ve kompleks por yapısına sahip seramikler çeşitli yöntemlerle üretilmektedir. Bu çalışmalardan bazı örnekler aşağıdaki gibidir.

Miao ve arkadaşları çoklu şerit döküm ve laminasyon konusunda bir çalışma yapmıştır. Bu çalışmada, hidroksiapatit süspansiyon bir por oluşturucu ile karıştırılarak döküm çamuru hazırlanmış ve şerit üzerine dökülmüştür. Bu yöntemle farklı por oluşturucu boyut ve miktarlarına sahip farklı şeritler dökülerek her bir şerit üst üste yığılarak lamine bir parça hazırlanmıştır. Sinterleme sırasında por oluşturucular sıcaklıkla birlikte uzaklaştığı için kademeli değişen por yapısına sahip bir ürün elde edilmiştir. Bu yöntem aynı zamanda bir tarafta yoğun, diğer tarafta poroz yapı elde edecek şekilde döküm yapmaya imkan vermektedir [45].

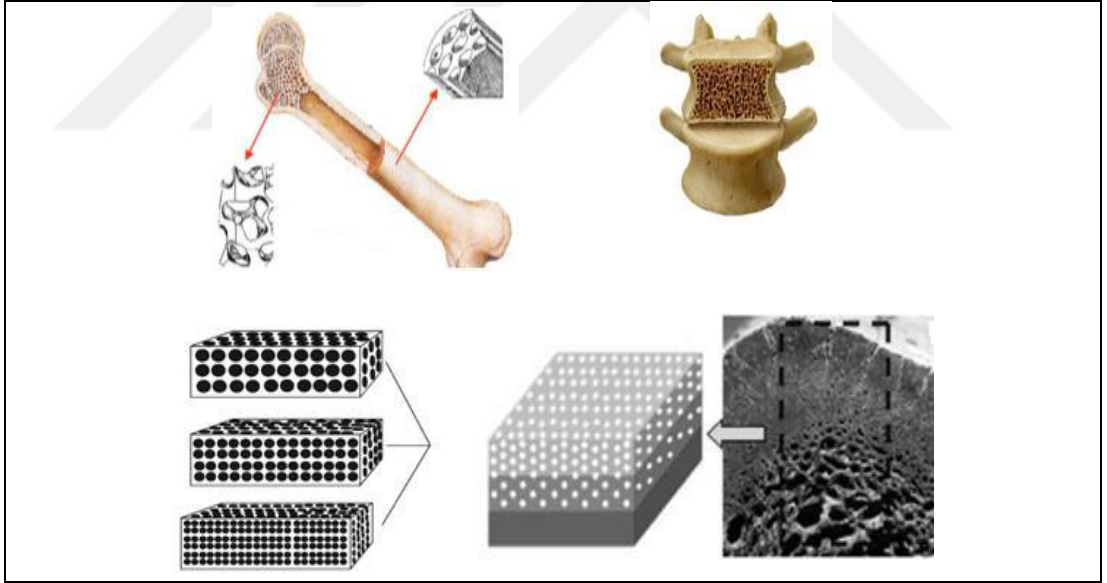
Hong ve arkadaşları soğuk şerit döküm yöntemi üzerine bir çalışma yapmıştır. Bu yöntemle, çok amaçlı, düşük maliyetli derecelendirilmiş poroz mikroyapıya sahip malzeme üretilmektedir. Soğutma ajanı olarak buz ve sıvı azot kullanılmıştır. Bir yüzeyi yoğun, diğer yüzeyi poroz olan çok tabakalı poroz malzeme üretilmektedir. Çamur bileşimi, soğutma sıcaklığı ve soğutma hızı gibi parametreler ayarlanarak istenen özellikte por yapısı ve por boyutuna sahip malzeme üretmek mümkündür [43].

Şerit döküm yöntemi ile dış yüzeyi yoğun, iç yüzeyi poroz olan kademeli poroz malzeme üretimi gerçekleştirilebilmektedir. Yoğun tabaka, poroz şeritlerin mekanik dayanımını arttırmak içindir. Porlar arası bağlanmasının zayıf olması ve lamine tabakalar arasındaki süreksizlik bir dezavantaj olabilmektedir. Fakat diğer üretim yöntemleri gibi bu yöntemle ilgili çalışmalar da devam etmektedir [45].

#### 2.4. Fonksiyonel Olarak Derecelendirilmiş Malzemelerin (FDM) Sınıflandırılması ve Kullanım Alanları

Doğal kemik, yapısı gereği fonksiyonel derecelendirmenin biyolojik adaptasyonla kullanımını için iyi bir örnektir. Kemik mimarisi özellikle tekdüze poroziteye sahip olmayıp kemiğin kesiti incelendiğinde dış kısmında düşük poroziteli hatta neredeyse yoğun denebilecek kortikal kemiği, iç kısımda ise yüksek poroziteli süngerimsi kemik olduğu görülmektedir. Poroz biyomalzemeler, içteki por yüzeyleri inorganik, organik veya biyolojik kaplamalarla modifiye edilebilir ve içteki porlar, biyoyumlu ve biyobozunur malzeme veya canlı hücre ile doldurulabilir. İmplantta osteoblast çoğalması, kemik büyümesi ve damar gelişimi için gerekli minimum por çapı 100 µm olup birbirine bağlı por yapısına sahip olmalıdır [43, 46].

İnsan vücudu doğal olarak yüksek oranda derecelendirilmiş bir yapıya sahip olup Şekil 2.8’de insan vücudundaki fonksiyonel derecelendirilmiş yapı verilmiştir.



Şekil 2.8. İnsan vücudundaki fonksiyonel derecelendirilmiş yapı [46, 47]

Pek çok doğal ve yapay biomedikal malzemeler, poroz fonksiyonel dereceli malzemelerdir. Son yıllarda çalışmalar bu malzemelerin ağırlık ve mukavemeti üzerine yoğunlaşmaktadır. Osteoimplant olarak kullanılacak biyoseramiklerin mekanik özelliklerini geliştirmek ve hücrel penetrasyonu arttırmak için, yüzeyden merkeze doğru porozitede bir geçişe sahip fonksiyonel derecelendirilmiş malzeme tasarlanmıştır. Bu malzemeler, homojen olmayan ve farklı hacim oranları ile

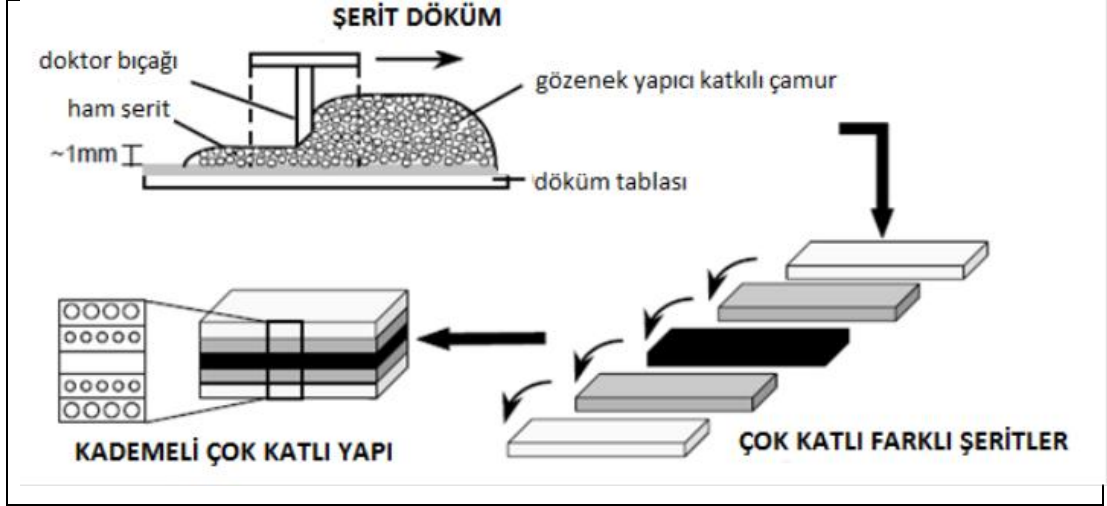
derecelendirilmiş malzemelerden oluşur. Bunlar, malzemenin mekanik özelliklerini değiştirir. Malzeme içerisindeki fiziksel özelliklerin derecelenmesinden dolayı mekanik yönden yapıları analiz edilmektedir. Çok fonksiyonlu özelliklerinden dolayı mühendislik uygulamalarında giderek kullanımını artmaktadır [41, 46, 48].

Yüksek yoğunluktaki biyomalzemeler, doğal kemiğe göre yüksek elastisite modülleri nedeniyle bünyelerinde gerilim barındırma (stress shielding) gibi bir probleme sahiptir. Porozite oranı ve şeklinin ayarlanabilmesi sayesinde, poroz biyomalzemenin elastisitemodül değeri, kemiğin doğal elastisite modül değerine yakın bir değere getirilebilmektedir. Bu şekilde kemik ile biyomalzeme arayüzeyinde gerilim oluşumunun önüne geçilmiş olmaktadır. Aynı zamanda poroz biyomalzemeler; por boyutu, porlar arasındaki bağlanma gibi parametreler ve porozitesi sayesinde kemik gelişimini destekleyici potansiyele sahiptir, ancak mekanik özellikleri zayıftır [45].

Bu nedenlerle, mekanik ve biyolojik özellikleri optimize etmek için fonksiyonel derecelendirilmiş/gradyanlı (graded/gradient) biyomalzemeler geliştirilmiştir. Fonksiyonel derecelendirilmiş malzemeler, yenilikçi bir malzeme olup boyut değişimiyle birlikte değişen özelliklere sahip gelişmiş malzeme sınıfındadır. Doğadaki örnekleri kemikler, dişler, vb. olup, beklenen ihtiyaçları karşılamaya yönelik olarak tasarlanmıştır [45, 46].

Bu malzemeler, yoğun biyomalzemelere ve homojen poroziteye sahip biyomalzemelere göre avantajlıdır. Fonksiyonel derecelendirilmiş (graded/gradient) malzemeler, mikroyapı ve özelliklerinde sürekli değişim (gradient) ya da kademeli (graded) değişime sahiptir. Fonksiyonel derecelendirilmiş malzemenin bütünündeki özellikler, onu oluşturan ayrı ayrı her malzeme için eşsiz ve farklıdır. Derecelendirilmiş malzeme ile, kompozit malzemedeki keskin arayüzeyler yerini dereceli arayüzeylere bırakmıştır [38,46].

Derecelendirilmiş poroz malzeme üretimi, düzgün veya homojen porozite içeren biyomalzemelere göre üretimleri daha zordur. Uygun maliyetli yöntemler geliştirildikçe kemik hasarlarının iyileştirilmesi, implant uyumluluğu, kemik yerini alması, ilaç salınımı ve doku mühendisliği alanlarında yaygın kullanım imkanı bulacaktır [45]. Şerit döküm yöntemi ile fonksiyonel derecelendirilmiş poroz seramik üretimi (Şekil 2.9) mümkündür.



Şekil 2.9. Şerit döküm yöntemi ile fonksiyonel derecelendirilmiş poroz seramik üretimi akım şeması [47]

## 2.5. Sinterleme Mekanizmaları

Sinterleme, ısıl enerji uygulayarak seramik ve/veya metal tozlardan yoğunluk kontrollü malzeme ve bileşen hazırlama tekniği olarak tanımlanabilmektedir. Sinterleme prosesleri, katı faz sinterlemesi ve sıvı faz sinterlemesi olarak ikiye ayrılır.

### 2.5.1. Katı faz sinterleme

Katı faz sinterlemesinde bütün prensip, yayılma esasına dayanmaktadır. Bu proses için gerekli olan güç, boyun bölgesi ile tozun yüzeyi arasında meydana gelen serbest enerji veya kimyasal potansiyel farkı sonucunda ortaya çıkmaktadır. Tozların birbirine difüzyonu sonucu oluşan boyun bölgesindeki buhar basıncı düşük olmakta ve bu bölgeye doğru yayılma hızlanmaktadır [49].

### 2.5.2. Sıvı faz sinterlemesi

Sıvı faz sinterlemenin tarihi oldukça geçmişe dayanır ve seramiklerin üretiminde yüzyıllardır uygulanan bir tekniktir. Sinterleme sırasında katı ve sıvı fazın bir arada bulunduğu bir yöntemdir. Sıvı, bir bileşenin ergimesi sonucu oluşabileceği gibi iki veya daha fazla bileşenin etkileşimi sonucu ötektik oluşumuyla oluşabilmektedir. Sıvı, sinterleme sırasında çözünürlük ilişkisine bağlı olarak geçici veya kalıcı olabilmektedir [31].



Bu yöntemin kullanımı, bileşenleri arasındaki kimyasal reaksiyonlar zayıf olan sistemler üzerinde yoğunlaşmıştır. Sıvı fazdan gelen yüzey gerilme kuvveti sinterleme hızını belirlemede önemli rol oynar. Bu gibi durumlar için üç temel kavram; sıvı içerisindeki katı çözünürlüğü, sıvının katı tanelerini ıslatması ve sıvı içerisindeki katı faz difüzyonudur. Sıvı faz sinterlemesi özellikle sinterleme sonucunda yoğunlaşma meydana gelen, W-Ni, WC-Co,  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ , TiC-Ni, ve Fe-Cu gibi sistemlerde oldukça geniş biçimde kullanılmaktadır [49].

$\text{Si}_3\text{N}_4$  seramiklerinin katı faz sinterlenmesi oldukça güç olmasına rağmen, sıvı faz sinterlenmesi ile çok büyük gelişmeler elde edilmiştir. Silisyum nitrürün sinterlenmesinde Si-N bağlarının kovalent olmasından dolayı sinterleme katkılarının kullanılması gereklidir. Sinterleme sırasında birçok katkı maddesi ( $\text{MgO}$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  vb.) sinterlemeyi kolaylaştırmak için kullanılmaktadır [31].

Sinterleme sırasında, oksit ilaveler  $\text{Si}_3\text{N}_4$  partiküllerin yüzeyindeki  $\text{SiO}_2$  ile reaksiyona girerek yoğunlaşma sırasında kütle taşınımını sağlayan sinterleme sıcaklığında camsı bir yapı oluşturur. Böylece,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 'ün yoğunlaşmasını içeren sinterleme davranışı  $\alpha$ 'dan  $\beta$ 'ya faz dönüşümü ve tane büyümesi, sıvı fazın kimyası ve miktarı oldukça etkilenir [31].

$\text{Si}_3\text{N}_4$  yüksek kovalent bağlı (~%70) bir bileşik olup azot atomlarının ( $1400\text{ }^\circ\text{C}$ 'deki difüzyon katsayısı  $6.8 \times 10^{-10}\text{ m}^2/\text{s}$ ) ve silisyum atomlarının ( $1400\text{ }^\circ\text{C}$ 'deki difüzyon katsayısı  $0.5 \times 10^{-19}\text{ m}^2/\text{s}$ ) difüzyon katsayısı oldukça düşüktür. Kovalent bağlı malzemelerde iyonların düşük mobilitesi difüzyon hızını azaltır. İyonların hareketleri yüksek sıcaklıkta artmasına rağmen  $\text{Si}_3\text{N}_4$  yaklaşık 1 atmosfer azot basıncında  $1877\text{ }^\circ\text{C}$ 'de ayrışır. Sinterleme ilavesi kullanılmaksızın  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 'ün yoğunlaştırılması neredeyse imkansızdır. Bu nedenle sıvı faz sinterlemesine gereksinim vardır [50].

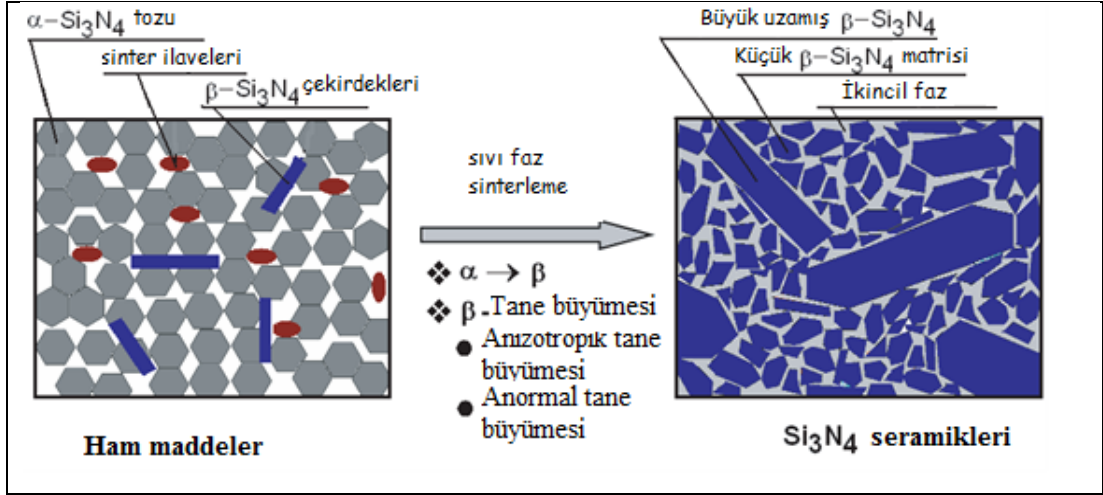
Başlangıç nitrür tozlarının yüzeyindeki oksit tabakası, sinterleme ilaveleriyle (genelde oksitlerdir) reaksiyona girer ve ötektik sıvısını oluşturur. Ötektik sıvı oluşumu kompozisyona bağlı olarak  $1100\text{-}1500\text{ }^\circ\text{C}$  arasında gerçekleşir. Sıvının hacmi sinterleme ilave miktarı arttıkça artar. Sinterleme ilave miktarı genelde hacimce %7-15 arasında sıvı faz oluşumuna sebep olur. Birden fazla oksit sinterleme ilavesi kullanıldığında düşük ötektik sıcaklığına sahip ve düşük viskoziteli sıvıların oluşumu mümkündür. Sıvı ayrıca başlangıç nitrür tozlarının çözünmesiyle azotta

içerir. Sıvı faz içersinde bulunan azot ötektik sıcaklığını azaltır ancak sıvının viskozitesini artırır. Azotun ötektik sıvısındaki çözünürlük limiti sıvı kompozisyonuna bağlıdır.

Sıvı faz kompozisyonu ve yoğunlaşma arasında dolaylı ilişki kurulmuştur. Fazla miktarda ve düşük viskoziteli sıvı faz varsa sinterleme kolaylaşmaktadır. Bu nedenle, artan oksijen miktarı (sinterleme ilavelerinden gelen oksijen) sıvının miktarını artırır ve sıvının viskozitesini azaltır. Sıvı içinde azotun çözünürlüğü sıvının viskozitesini artırarak sinterleme kinetiklerini yavaşlatır. Genelde kullanılan ilave miktarı yetersiz sıvı hacmi oluşturduğu için tanelerin yeniden düzenlenmesi ile tamamen yoğun malzemelerin eldesi mümkün değildir. Bu nedenle çözünme-yeniden çökme aşamasında çökme meydana gelir [50].

## **2.6. Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Sinterleme Metodları**

Saf silisyum nitrürün güçlü kovalent bağından dolayı standart toz metalürjisi veya geleneksel seramik sinterleme metotları ile yüksek yoğunlukta sinterlenmesinin güç olduğunun farkına varılmış ve metal-silikon oksinitrür esaslı sıvı faz yardımı ile alternatif üretim tekniği olan sıvı faz sinterleme tekniği kullanılmaya başlanmıştır. Sinterleme esnasında genellikle oksit katkıları sayesinde düşük ötektiğe sahip bir sıvı faz oluşturularak Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>'ün ayrışmadan çözünebileceği bir sıvı oluşur. Oluşturulacak sıvı fazın hangi sıcaklıklarda oluşacağı, viskozitesi, silisyum nitrürün çözünürlüğü önemli faktörlerdendir. Bu yüzden farklı katkı malzemeleri ve farklı bileşimler denenmektedir. Bu katkıların daha ince taneler halinde üniform olarak dağılması ve silisyum nitrür tanelerinin etrafını sarabilmesi çok önemlidir [33,34,51].  $\alpha$  tozu kullanarak Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> seramiklerinin üretilmesine ilişkin (Şekil 2.10) şekilde  $\alpha$  fazından  $\beta$  fazına dönüşümü ifade edilmiştir.



Şekil 2.10.  $\alpha$  tozu kullanarak Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> seramiklerinin üretilmesi [51]

Silisyum nitrür esaslı seramikleri yoğunlaştırmak için kullanılan en yaygın sinterleme metodları: basınç yardımı ile sinterleme, gaz basıncı ile sinterleme, sıcak presleme (HP), sıcak izostatik presleme (HIP), spark plazma sinterlemedir. Bunun yanında mikrodalga sinterleme gibi yöntemlerde denenmektedir.

### 2.6.1. Basınç yardımı ile sinterleme

Yoğunlaşma ve düzgün geometri sinterlenen bir malzemede işlem bittikten sonra beklenen özelliklerdir. Amaç, partiküllerin bir araya gelip sağlam bir yapıya kavuşmalarından sonra kütle kaybını azaltmaktır. Yüksek özellikli malzemelerin üretiminde, özellikle kuvvetli bileşik ve alaşımların sinterlenmelerinde sinterleme esnasında gerilim uygulamak gerekir. Bu olay kaba taneli yapılar, düşük sinterleme sıcaklıkları ve kompozit malzemeler için kısmen doğrudur. Eğer kompakt kütlesi şekillendirme kademesinde iyi hesaplanıp ayarlanırsa ve sinterleme sonucunda tam yoğunluğa ulaşırsa, son boyutlar ve istenen özellikler beklendiği gibi olur. Küçük tane boyutuna sahip tozlar, dışarıdan basınç uygulanmasına gerek kalmadan sinterleme sonucunda yoğunlaşmaya elverişlidir [49].

### 2.6.2. Gaz basıncı ile sinterleme

Kapalı porların var olduğu durumda malzemenin sinterlenmesi ancak yüksek sıcaklıklara çıkılarak sağlanabilmektedir. Porların ortadan kalkması ile yoğunlaşmada meydana gelen gerilime ve tanelerin büyümesi oluşmaktadır. Bu

sorunun çözümü için gaz basınçlı fırında vakum altında sinterleme yapılması uygun olmaktadır.

### 2.6.3. Diğer sinterleme metodları

$\text{Si}_3\text{N}_4$  esaslı malzemelerin sinterlenmesi için uygulanan diğer sinterleme metodları, sıcak presleme (HPSN), sıcak izostatik presleme (HIPSAN) ve spark plazma sinterleme (SPS), mikrodalga sinterleme gibi yöntemlerde kullanılmaktadır.

Yoğun, yüksek mukavemetli  $\text{Si}_3\text{N}_4$  malzemeler sıvı faz sinterleme ile sıcak pres yardımıyla sinterlenebilirler [52]. Sıcak presleme inert gaz (azot gazı) içeren gaz basınçlı sinterleme olarak isimlendirilmektedir.

Spark Plazma Sinterleme (SPS) tekniği 1960'larda bulunup patent alınmış bir yöntemdir. Atımlı elektrik akımı sinterleme (PECS), elektrik akım yardımcı sinterleme (EPAC) gibi birçok şekilde adlandırılmaktadır [53]. Spark plazma yöntemi ile sinterlenen  $\text{Si}_3\text{N}_4$  matrisli kompozit numuneler alfa içeriginden dolayı daha sert ve daha katı iken, sıcak izostatik preste  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  taneleri nedeniyle daha toktur [54]. SPS geleneksel sinterleme yöntemlerine göre çok önemli avantajları bulunmaktadır. Daha düşük sinterleme sıcaklığı, bekleme süresi ve malzeme özelliklerindeki önemli iyileşmeler (tane büyümesinin engellenmesi) bu avantajlar arasında yer almaktadır. SPS yöntemi temel olarak HP yöntemine benzemektedir. Tozlar grafit bir kalıp içerisine yerleştirilerek sinterlenir, fakat HP yönteminden farklı olarak kalıp çok yüksek direkt elektrik akımı kullanılarak ısıtılır [34].

HIP metodunda HP metodundan farklı olarak ürüne izostatik olarak her yönden eşit basınç uygulanmaktadır.  $\text{Si}_3\text{N}_4$  tozu "kapsüle alma" adı verilen gaz geçirgenliğine sahip camlar içerisine yerleştirilir. Bu cam yumuşama sıcaklığında yumuşayarak dışsal gaz basıncını toza iletir. Sinterleme 1700-1900 °C sıcaklıkta ve 200 MPa ve üzerinde gaz basıncı kullanılarak yapılmaktadır. Kapsül metoduyla yapılan HIP yönteminde, karmaşık şekiller, yüksek yoğunluk ve özellikler elde etmek mümkündür. Fakat sinterleme sonrası kapsülün üründen ayrılması esnasında kullanılan mekanik ve kimyasal yöntemler üretim süresini uzatmakta ve maliyeti arttırarak bu metodun endüstriyel kullanımını kısıtlamaktadır [34].

Sıcak izostatik presle  $\text{Si}_3\text{N}_4$  sinterlenmesine inert gaz (azot) içeren gaz basınçlı sinterleme de denilmektedir. Proses iki aşamadan oluşmakta olup birinci basamak düşük azot basıncı (1-10 atm) uygulanır. Bu işlem ile kapalı porlar oluşur. İkinci aşamada ise azot basıncı (10-200 atm) olarak uygulanır. Yüksek basınç altında kalıntı porlar giderilir ve etkin sinterlenme sağlanmış olur [55].

Mikrodalga sinterleme ise malzeme yüzeyine radyasyon yayılması yöntemiyle mikrodalga ısıtma uygulanması ile sağlanır. [55].  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 'ün mikrodalga sinterlemesi, malzeme yüzeyinden radyasyon iletimi ile sinterlenmesi sağlanabilir.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgO}$  ve cam gibi bazı malzemeler mikrodalgalar tarafından belirli kritik sıcaklıklarda absorbe edilir. Buna karşın,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  zayıf mikrodalga absorblama özelliğine sahiptir. Bu nedenle düşük sıcaklıklarda oksit ilavesi ile sinterlenebilmektedir [55].

## **2.7. Poroz $\text{Si}_3\text{N}_4$ Seramiklerinin Sinterleme Prosesleri**

### **2.7.1. Porozite oluşturuıcı katkılarla poroz $\text{Si}_3\text{N}_4$ üretimi**

Poroz  $\text{Si}_3\text{N}_4$  üretmek için kullanılan yöntemler arasında; düşük miktarda sinterleme ilaveleri ile kısmi sinterleme yapılması, reaksiyon bağlı  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (RBSN), karbotermal indirgenme ve nitrürleme (CRNSN), yanma sentezi (kendiliğinden yüksek sıcaklık sentezi-SHS) veya porozite oluşturuıcı ilave kullanımındır [56].

$\text{Si}_3\text{N}_4$  seramiklerinde, porozite yaratmak için, benzoikasit, fosforik asit gibi yapay ilaveler veya karbon, nişasta vb. gibi doğal malzemeler kullanım alanı bulmaktadır. Porozite oluşturuıcı ilavelerle poroz  $\text{Si}_3\text{N}_4$  üretimi, gözenek boyutu, şekli ve dağılımı kolayca kontrol altına alınarak fiziksel özellikler belirlenebilmektedir. Katkıların yanması sırasında çevre için zehirli bileşenlerin ortaya çıkması, katkıların yapıdan uzaklaşması sırasında çevre için zehirli bileşenlerin ortaya çıkması, katkıların yapıdan uzaklaşması sırasında fazladan enerji ve zaman harcanması ve katkı-bünye arasında ısıl genişleme katsayısı uyumsuzluğu sonucu yapıda çatlak oluşması ihtimalleri bu yöntemin olumsuzluklarındandır [56].

### **2.7.2. Reaksiyon bağılı Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (RBSN) yöntemi ile poroz Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> üretimi**

Bu yöntemde gözenekli Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, başlangıç hammaddesi olarak kullanılan Si tozunun Si'nin ergime sıcaklığının (1420 °C) altındaki bir sıcaklıkta nitrülenmesiyle elde edilir. Reaksiyon bağılı Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> seramikleri, başlangıç Si tozunun düşük maliyeti, sinterleme sonrası pişme küçülmesinin az olması nedeniyle boyut kontrolünün kolaylığı ve yüksek sıcaklıkta iyi ısıl ve kimyasal direnç göstermesi gibi olumlu özelliklere sahip olmalarına karşın mekanik özellikleri ileri mühendislik uygulamaları için yetersiz değerlerdedir. Bu yönü iyileştirebilmek için nitrüleme işleminden önce ön-sinterleme veya nitrüleme sonrası sinterleme yapmak gerekir. Yapılan ilave işlemlerle malzemenin üretim maliyeti de artmaktadır. Nitrüleme sonrası yapıda artık Si'nin kalması yöntemin ikinci olumsuz yanıdır [56].

### **2.7.3. Karbotermal indirgeme ve nitrüleme (CRNSN) yöntemi ile gözenekli Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> üretimi**

Yüksek poroziteye sahip Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> üretmek için kullanılan yöntemlerden bir tanesi de CRNSN'dir. Yöntem SiO<sub>2</sub>'nin azot atmosferi altında karbotermal olarak indirgenmesi esasına dayanır. SiO<sub>2</sub>, C ve az miktardaki sinterleme ilaveleri başlangıç hammaddeleri olarak kullanılır Denklem (2.2)'de görülen tepkime ile Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> üretilir.



Yöntem sırasında kullanılan azot gazının basıncı oldukça önemlidir. Düşük basınç değerlerinde SiC oluşması ihtimali yüksektir. Yang ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada 0,6 MPa azot basıncı kullanarak Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> üretmişlerdir. Nitrüleme işlemi sonrası, yüksek pişme küçülmesi ve kütle kayıplarının fazla olması yöntemin olumsuz yanıdır [57].

### **2.7.4. Düşük miktarda sinterleme ilaveleri ile kısmi sinterleme**

Yüksek gözeneğe ve üstün mekanik özelliklere sahip gözenekli Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> kontrollü oranda ilaveler kullanarak kısmi sinterleme ile üretilebilir. Kısmi sinterleme, şekillendirilmiş seramik tozların sabit oranda yoğunlaştırılması ilkesine dayanmaktadır. Bu yöntemde; kullanılan ilaveler, ısıtma koşulları, sinterleme sıcaklığı ve sinterleme sıcaklığındaki bekleme süresi gözenek oluşumunda etkilidir.

Yöntemin olumsuz yönü yüksek saflığa ve dolayısıyla maliyete sahip başlangıç  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  tozunun kullanılmasıdır [56].

### 2.7.5. Hava atmosferinde sinterleme (ASSN)

Hava atmosferinde  $\text{Si}_3\text{N}_4$  seramiklerin sinterlenmesi (ASSN) esnasındaki katı/gaz reaksiyonları incelendiğinde havada sinterleme sonrasında önemli ölçüde ağırlık kaybı gözlemlenebilir. Aynı zamanda numunedeki  $\text{SiO}_2$  içeriğinde artış meydana gelebilir.  $\text{Si}_3\text{N}_4$  numunede temel kütle kaybı Denklem (2.3)'te görüldüğü gibi gerçekleşmektedir [58].



Wangmooklang ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada hava ve  $\text{N}_2$  atmosferinde sinterlenmiş olan  $\text{Si}_3\text{N}_4$  seramiklerinin kütle kayıpları ve mekanik özellik gibi sonuçlara bakıldığında artan sıcaklığa bağlı olarak elde edilen hava sinter ve azot gazlı sinter numuneleri arasındaki kütle kayıpları önemli ölçüde farklılık göstermektedir. Hava atmosferinde sinterlenen numuneler neredeyse tam yoğun olmakla birlikte mekanik özellikleri azot atmosferinkine göre düşüktür. Hava atmosferinde üretilen numunelerin sinterleme esnasında oluşan oksidasyon tabaklarından dolayı mukavemeti azot atmosferindeki göre düşüktür [59].

$\text{Si}_3\text{N}_4$  seramikler kovalent bağlı olduğu için sinterlenmesi için yüksek sıcaklıklar gerekmektedir. Bununla birlikte,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 'ün oksidasyonla bağlanması, sinterlemeyi önemli ölçüde daha düşük sıcaklıklarda ( $1200\text{ }^\circ\text{C}$ - $1500\text{ }^\circ\text{C}$ ) sağlar ve maliyetlerde kayda değer bir azalma sağlar. Ayrıca, havada sinterlenmiş silisyum nitrid (ASSN) seramiklerinde  $\text{SiO}_2$  bulunması, biyolojik özellikler açısından avantajlı olabilir [60]. Hava atmosferinde basınçsız sinterleme işlemi  $\text{MoSi}_2$  ısıtıcı elementli fırında  $1500\text{ }^\circ\text{C}$  ve  $1700\text{ }^\circ\text{C}$ 'delerde işlemi yapılabileceği gibi,  $1500\text{ }^\circ\text{C}$  daha altındaki sıcaklıklarda tüp fırında da yapılabilmektedir [47, 61].

### 3. ŞERİT DÖKÜM TEKNOLOJİSİ

Şerit döküm veya doktor bıçağı tarihi mimariyi içerir (Tablo 3.1.). Şerit döküm, ilk olarak 2. Dünya Savaşı sırasında dielektrik malzemelerin üretiminde kullanılmıştır. Özellikle alüminyum oksit ve berilyum altlıkları üretmekte kullanılan yöntem doktor bıçağı yöntemidir. Bu altlıklar üzerine ince metal filmler dökülmüştür. İletkenlik için, nikel, krom ve altın gibi metaller kullanılır. Bu yöntem, Howalt ve arkadaşları tarafından 1947 yılında keşfedilmiştir ve Glenn Howatt, şerit dökümün patentini almıştır [2, 62].

Şerit döküm, hem bilimsel araştırmalarda hem de endüstri alanında yaygın olarak uygulanan seramik malzemeler için geliştirilmiş bir yöntemdir. Literatürde, şerit dökümden elde edilen gözenekli seramik membranların hazırlanmasına dair birçok çalışma olmasına rağmen, bu alanda hala çalışma eksikliği göze çarpmaktadır. Şerit dökümde, önemli bir rol oynayan parametre ürün kalınlığını ayarlamayı mümkün kılmasıdır. Gözenekli şerit döküm seramik üretimi gözenek morfolojisi, başlangıç seramik toz partiküllerinin boyut ve şekli, sinterleme koşulları, gözenek yapıcı veya diğer tekniklerin kombinasyonu ile ayarlanabilir [63]. Katmanlı seramik malzemelerin üretilmesinde de şerit döküm yönteminden faydaniılmaktadır [64].

Silisyum nitrür seramiklerin üretiminde homojenliğin artırılması ve geliştirilmesi için koloidal proses tekniklerinin iyi bilinmesi önemlidir. Koloidal proses tekniklerinin yaygın olarak kullanıldığı seramik üretim yöntemlerinden birisi de şerit döküm yöntemidir [65, 66]. Düz, geniş yüzey alanına sahip, homojen, ince, katmanlı ve yüksek kalitede malzemeler üretmek için kullanılan yaygın ve düşük maliyetli bir üretim yöntemidir [24, 62, 67] ve genellikle 100 ile 300 µm kalınlığındaki parçalar üretilebilmektedir [68].



Tablo 3.1. Şerit Dökümün Tarihçesi [2]

Yıl	Gelişme
1943-1945	New Jersey'deki Fort Monmouth Signal Laboratuvarında ilk şerit döküm cihazının tasarımı ve üretimi, çalıştırılması.
1945	İlk raporlanan sonuç-Rapor No.540, Div.14, N.D.R.C. Massachusetts Institute of Technology, Ekim 1945, G.N.Howatt, R.G. Breckenringe ve J.M. Brownlow.
1947	Şerit döküm kapasitörlerini üreten ilk firmanın kuruluşu, Glenco Corp., Metuchen, New Jersey, G.N.Howatt.
1952	İlk patent çıkmıştır. G.N.Howatt, 'Method of Producing High Dielectric High-Insulation Ceramic Plates' U.S. Patent 2,582,993.
1952-1954	Şerit döküm ile seramik üretimi devam etmiştir. American Lava Corp. Chattanooga, Tennessee.
1954	John L. Park'ın patenti, 'Manufacture of Ceramics' Jr. Of American Lava Corp.
1958-59	Şerit döküm yöntemi ile çok katlı seramiklerin üretimi
1960	J.Gyrunk'un patenti 'Lamination of tape-cast ceramics to form multilayers'
1961	J.L.Park'ın patenti, 'Manufacture of Ceramics' US.Patent 2,966,719.
1961	H.Stetson ve B.Schwartz tarafından şerit döküm yöntemi ile üretilen çok katmanlı seramiklerin hazırlanmasına yönelik ilk sunum yapılmıştır. 'Laminates, New Approach to Ceramic Metal Manufacture Part 1: Basic Process' Am. Ceram. Soc. Bull., 40 [9] 584 (1961)
1965	H.Stetson'dan Metal ve seramiklerin birlikte sinterlenmesi ile ilgili ilk patent, 'Method of Making Multilayer Circuits' U.S. Patent 3,189,978.
1965	W.J.Gyruk'un patenti ile laminasyon prosedürü konu alınmıştır 'Methods for Manufacturing Multilayered Monolithic Ceramic Bodies' US Patent 3,192,086.
1967	H.W.Stetson ve W.J.Gyruk tarafından şerit döküm yöntemi ile alümina ince seramik filmlerin üretimi üzerine ilk defa sunulmuştur. 'Development of two Micro-inch (CLA) as-fired alumina substrates' Am. Ceram. Soc. Bull., 46 [4] 387 (1967).
1967	IBM'den çok katmanlı seramiklerin bilgisayar uygulamaları için kullanımına yönelik bir rapor çıkarılmıştır. B.Schwartz ve D.L.Wilcox, 'Laminated Ceramics' Proceedings of the Electronic Components Conference 1967, pp.17-26.
1972	H.W.Stetson ve W.J.Gyruk tarafından hazırlanan patent ile çok ince alümina tozlarda balık yağının dispersan olarak kullanımı ile ilgili bilgi verilmiştir. 'Alümina Substrates' U.S. Patent 3,698,923.
1978	R.E.Mistler, D.J.Shanefield ve R.B.Runk tarafından ilk tanımlayıcı makale yayınlanmıştır. 'Tape Casting of Ceramics,' Ceramic Fabrication Before Firing; pp.411-48, Edited by G.Y.Onoda ve L.L.Hench. John Wiley & Sons. New York.
1980-1990	Birçok yayın yayımlanmıştır. Yakıt hücrelerindeki membranlar ve askeri amaçlı kullanılabilir olan levhalarla ilgili yeni konularda yayınlar yapılmıştır.
1992	3 boyutlu objelerde şerit dökümün kullanımına yönelik çalışıldığı Lone Peak Engineering firması tarafından duyurulmuştur.
1992-1996	Japonya'da şerit döküm yöntemi ile istenilen incelikte malzeme üretimi için microgrovür ve slot başlıklar tanıtılmıştır.
1996	Kapasitör uygulamaları için 5 mikronluk şerit ilk defa elde edilmiştir.
1997	5 mikronluk çok katmanlı seramik kapasitörler Japonya ve Amerika'da satışa sunulmuştur.

Elektronik endüstrisi için MLCC, LTCC gibi 2 boyutlu elektronik devreler, seramik altlık, kapasitör, çok tabakalı kompozitler, çok tabakalı kapasitör, piezoelektrikler, sensörler, katı elektrolit ve katı oksit yakıt hücresi vb. ürünler elde edilebilmektedir. Yüksek kırılma mukavemeti, iyi ısıl şok direnci gibi gelişmiş özelliklerde ve karmaşık geometriye sahip çok tabakalı parça üretimi mümkündür [67, 69-74].

Şeridin önemli özellikleri; gerilme davranışı, sıkıştırılabilirlik, tabaka bağ mukavemeti, elastik modül ve tokluktur. Plastik gözenekli yapı deformasyona neden olabilir [2, 62].

Oluşan hatalar, çatlaklar, düşük yoğunluklu bölgeler, büyük porlar ve yüzey pürüzlülükleridir. Plastikleştirici şerit döküm sisteminde elastiklik kazandırmak için kullanılır. Plastikleştirici ilave edildiğinde yapı plastikleşir ve yük altında kolayca esner. Bağlayıcılar şerit döküm sistemlerinde kullanılan en önemli ilavelerden birisidir. Bağlayıcı bütün sistemi bir arada tutar. Bağlayıcının yaş şeritin mukavemetine, esnekliğine, plastikliğine, laminasyona, tokluğuna, işlenebilirliğine ve yüzey düzgünlüğüne etkileri vardır. Bağlayıcıların çözünübilirlikleri, viskoziteleri, fiyatları, mukavemetleri, cam geçiş sıcaklıkları (Tg) ve yanma veya uzaklaşma sıcaklıkları oldukça önemlidir. Yaş şerit üretiminde kullanılan bağlayıcılar genelde iki grupta incelenirler. Bunlar: poli vinil ve poli akrilat bağlayıcılardır. Vinil bağlayıcılara en basit örnek poli vinil klorür (PVC)'dir. Bu aileden su dışı sistemlerde poli vinil bütral (PVB) ve su sistemlerinde poli vinil alkol (PVA) kullanılır. Akrilatlara örnekler poli akrilat ester ve poli metil meta akrilat gibidir. Bağlayıcı ilavesinin amacı yaş ürünün sinterleme ye kadar şeklini korumasıdır.

Şerit dökümün, slip döküm ve jel döküm gibi diğer şekillendirme yöntemlerine göre avantajları aşağıdaki gibidir [75]:

- Seramik şeritler kullanılarak 2 veya 3 boyutlu karmaşık seramik parçaların tek adımda üretimi (bant üzerinde değişik tipte şeritler dökülerek fonksiyonel olarak dereceli mikroyapılar elde edilebilir).
- Çeşitli boyutlarda şeritler kullanılarak çok büyük veya çok küçük seramik parçalar hazırlanabilir.

- Ekonomik açıdan uygun maliyette olup diğer proseslere oranla seri üretime daha uygundur.

Yapılan çalışmalarda, şerit döküm yöntemi ile üretilen tabakaların lamine edilerek istenen kalınlık ve tasarımda malzeme elde edilmesinin, mukavemet ve kırılma tokluğunu arttırmak için uygun bir yol olduğu belirlenmiştir [7, 67, 69-71].

Bu sıvı üretim prosesinin temel elemanları seramik tozu ve su ya da solvent bazlı çözücüdür. Katkılar ise çoğunlukla; dispersanlar (aşırı aglomerasyonu engellemek için yüzey aktif ajanları), bağlayıcılar (yaş bünyenin kohezyonu ve sinter seramikte mikro yapı için yertutucu), plastikleştirici (polimerik bağlayıcının akışkanlaştırıcısı) ve organik partiküller (por oluşturucular)'dir. Su ve solvent bazlı iki ayrı sistemde şerit döküm yapılabilmektedir. Çoğunlukla üretim kolaylığı nedeniyle çözücü madde organik bir sıvıdır. Seramik tozu, solvent ve dispersiyon ile karıştırıldıktan sonra plastikleştirici ve bağlayıcı katkısı yapılır. Belirli süre karıştırılıp döküm işlemi gerçekleştirildikten sonra şeritler kurutulur. Daha sonra sinterleme işlemine tabi tutulan numunelerden düz seramik şeritleri elde edilebilir. Şerit döküm çamuru hazırlamak için katkı maddeleri seçilirken temel kriter; kuvvetli psedoplastik davranış, homojen çamur karışımı, şerit taşıyıcıya iyi tutunma, çatlak başlangıcı olmadan kurutma/sinterleme imkanı verecek tür ve bileşimi belirleyebilmektir. Şerit üretiminde, çözücü ve bağlayıcı gibi katkıların reolojiye etkileri, bağlayıcı/plastikleştirici içeriği ve oranı ile döküm değişkenlerinin (döküm hızı, bıçakla altlık arası boşluk, vb.) etkileri, nihai ürünün beklenen özelliklerini ve kalitesini değiştirmektedir. Elde edilen numunelerin incelikleri 100-300 µm arasında değişmek olup 5 µm'e kadar düşürülüp mm'ler mertebesine kadar çıkarılabilir [70, 73, 76, 77].

Su bazlı olmayan alkol, keton gibi organik solventlerin kullanıldığı şerit döküm uygulaması için hazırlanmış silisyum nitrür çamurunun farklı çözücüler, farklı bağlayıcı sistemleri, çeşitli dispersanlar, toplam bağlayıcı, plastikleştirici içeriği ve plastikleştirici oranları ve bunların nihai ürün özellikleri üzerine etkileri konularında çeşitli çalışmalar mevcuttur. Bu konuda yapılan çalışmalarda, silisyum nitrür süspansiyonun disperse edilmesi, yüzey şarjı davranışı ve reolojik özellikler çalışılmış, sıcak pres, gaz basınçlı sinterleme, spark plasma, vs. yöntemlerle

sinterlenen bulk numunelerde mikroyapı, mukavemet ve kırılma tokluğu ölçümleri yapılmıştır. Kütleli (bulk) silisyum nitrür şerit üretimi için yapılan çalışmalarda düz ve homojen yüzeyli, % 98,2 yoğunlukta ve ~1,8 mm kalınlıkta şeritler elde edilebilmiştir [67, 70, 71].

Şerit döküm yönteminde dispersan, bağlayıcı ve plastikleştirici optimizasyonu ve kurutma sıcaklığının çatlama davranışı üzerindeki etkilerinin kontrolü ile istenen kalınlıkta, istenen özellikte ve fonksiyonel derecelendirilmiş şeritlerin üretimi mümkün olabilmektedir. [71-72, 75].

Günümüzde organik bazlı sistemden su bazlı sisteme geçmek hedeflenmektedir. Bunun ana nedeni, su bazlı sistemin daha az toksik olması, daha düşük maliyette olması ve çevresel riskleri azaltmasıdır. Uçuculuk, zehirlilik ve maliyet gibi nedenlerle su bazlı şerit döküm çamurlarının araştırılması ve geliştirilmesine yönelik olan çalışmalar artmıştır. Susuz çözücülerin sağlık ve çevresel riskleri nedeniyle su bazlı yöntemlere yönelmesi için baskı bulunmaktadır. Çözücü olarak suyun kullanılmasının avantajları; zehirli olmaması, yanıcı olmaması, kolay kullanılır ve ucuz olmasıdır. Fakat bunun yanı sıra dezavantajları vardır. Kurumanın daha yavaş gerçekleşmesi ve kuruma esnasında organik solvent bazlı sisteme göre çatlama riskinin fazla olmasıdır. Su kullanıldığında döküm parametreleri daha hassas hale gelmektedir. Dökümü yapılmış olan şeritlerin yavaş kuruması, toz tanelerinin aglomere olması ve su bazlı bağlayıcıların mukavemetinin düşük olması gibi sorunlar ortaya çıkabilir [69, 73, 77].

Şerit döküm üretim prosesinde seramik çamurunun özelliklerinde yapılacak değişimlerle istenen morfoloji, porozite, mekanik mukavemet ve yüzey özelliklerine sahip biyomalzeme üretmek mümkün olmaktadır. Şerit döküm yöntemi ile bulk silisyum nitrür üretimi konusunda çalışmalar bulunmasına karşın poroz şerit üretimi için yeterli çalışma bulunmamaktadır. Poroz şerit döküm çalışmasına örnek olarak; ayarlanabilir kalınlıkta, uygun yüzey-yapı özelliğinde, yüksek mekanik mukavemete sahip, 0,37-0,96 µm mikro por çapı ve 50-150 µm makro por çapına sahip poroziteler içeren ve tekrarlanabilirliğe sahip TiO<sub>2</sub> şeritlerden, hücre büyümesi için ihtiyaç duyulan ince seramik kafes üretiminde kullanımı verilebilir [67, 76, 78].

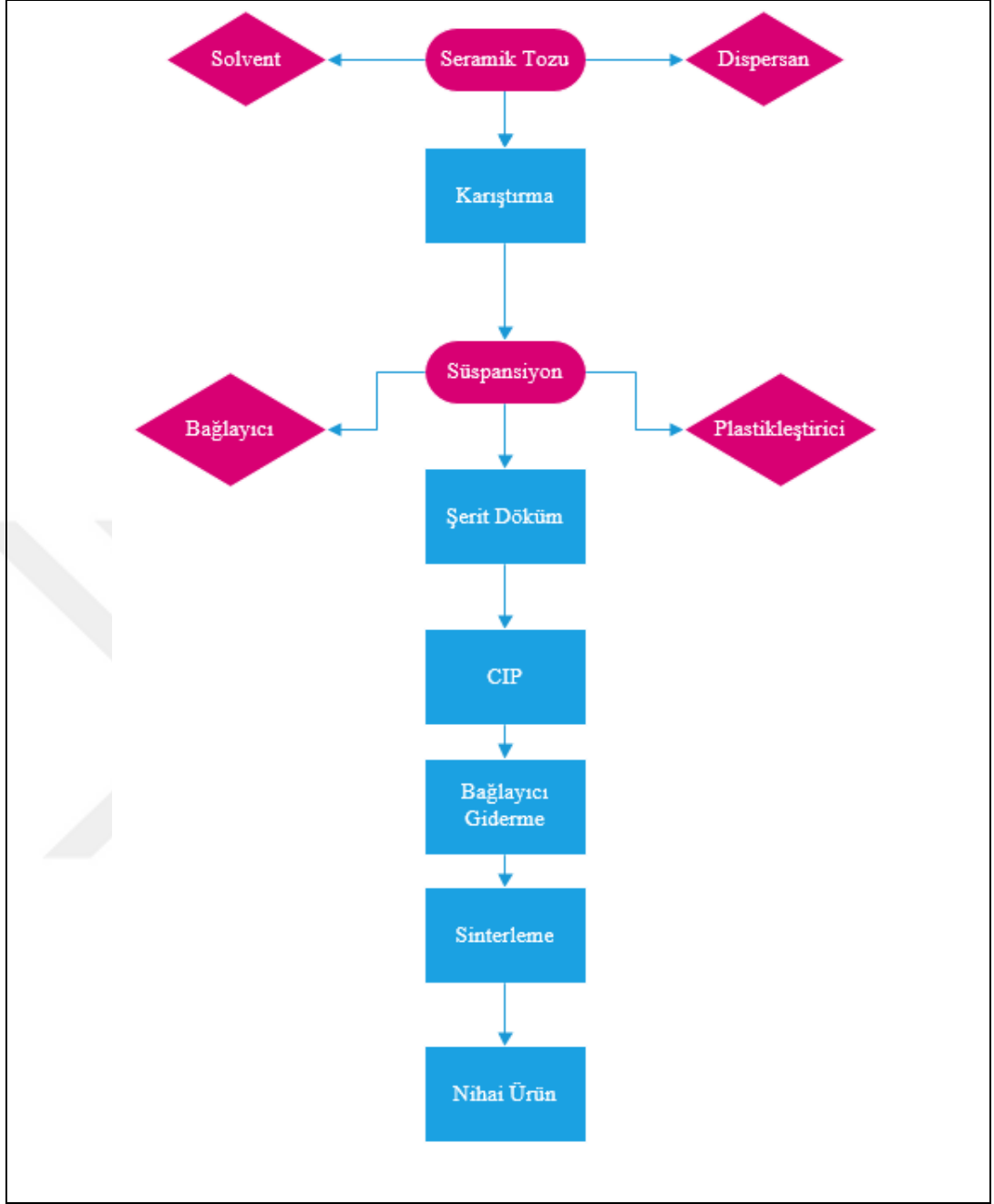
### **3.1. Şerit Döküm Aşamaları**

Şerit döküm prosesinde ilk basamak uygun süspansiyonun hazırlanmasıdır. Şerit döküm süspansiyonu ana bileşen olarak toz, solvent, dispersant, bağlayıcı ve plastikleştirici karışımından oluşur [28, 62, 66, 77].

#### **3.1.1. Öğütme ve karıştırma**

İlk aşama olarak seramik tozları, çözücü ve dispersan karışımı öğütme işlemine tabi tutularak karışım hazırlanır. Elde edilen karışıma plastikleştirici ve bağlayıcı ilave edilerek karıştırma işlemi gerçekleştirilir ve şerit döküm için hazırlanan süspansiyon hazır hale gelir. Elde edilen süspansiyon cam altlık üzerine istenilen kalınlık miktarına göre uygun aplikatör kullanılarak belirli bir hızda dökülür. Döküm işleminden sonra cam altlık üzerinde kuruyan ham şeritler farklı uygulamalarda arzu edilen nihai ürünü elde etmek için kesilir. Kesme işleminden sonra şeritler elastik ve fazla yapışkan olmayan yüzeye sahiptir. Şerit döküm prosesi akış şeması Şekil 3.1’de gösterilmektedir [62, 77, 79].

Şerit döküm yönteminde iki çeşit solvent sistemi kullanılmaktadır. Bunlar; organik bazlı ve su bazlı sistemlerdir [66]. Günümüzde organik bazlı sistemden su bazlı sisteme geçmek hedeflenmektedir. Bunun ana nedeni, su bazlı sistemin daha az toksik olması, daha düşük maliyette olması ve çevresel riskleri azaltmasıdır. Uçuculuk, zehirlilik ve maliyet gibi nedenlerle su bazlı şerit döküm süspansiyonlarının araştırılması ve geliştirilmesine yönelik olan çalışmalar artmıştır [69, 73, 77].



Şekil 3.1. Şerit döküm yöntemine ait akış prosesi [77, 80, 81]

Fakat bunun yanısıra dezavantajları vardır. Kurumanın daha yavaş gerçekleşmesi ve kuruma esnasında organik solvent bazlı sisteme göre çatlama riskinin fazla olmasıdır. Su kullanıldığında döküm parametreleri daha hassas hale gelmektedir. Dökümü yapılmış olan şeritlerin yavaş kuruması, toz tanelerinin aglomere olması ve su bazlı bağlayıcıların mukavemetinin düşük olması gibi sorunlar ortaya çıkabilir [69, 73, 77].

Bu nedenle optimizasyon yapılarak en uygun süspansiyon özelliklerinin elde edilmesi için reolojik çalışmalar gerçekleştirilmektedir. Şerit döküm prosesinde süspansiyon hazırlarken solvent miktarı, homojenleştirmek ve kolay kuruma sağlanması için minimum olmalıdır. Dispersan miktarı ise süspansiyonun stabilitesini sağlayabilecek yeterlilikte olmalıdır [66].

Süspansiyon hazırlama işleminde toz, dispersan ve solvent homojen bir şekilde karıştırılarak tozun sıvı içerisinde disperse olması sağlanır. İkinci aşamada ise plastikleştirici ve bağlayıcı eklenerek tekrar homojen bir süspansiyon olması için karıştırma işlemi uygulanır. Dispersant partikül yüzeyine rekabetçi adsorbsiyonu önlemek için organik bileşenlerden önce eklenmelidir. Organik bileşenler mümkün olduğunca düşük olmalı ve plastikleştirici bağlayıcı oranı yeteri mukavemet ve esnekliğe sahip kolay şekil alan şerit elde edebilmek için ayarlanmalıdır [66].

### **3.1.2. Şekillendirme**

Dökümü yapılmış şeridin kesimini yapabilmek için yüzeyi çizgilerle işaretlenerek istenen boyutlarda kesilir [62]. Nihai ürün boyutuna göre kesilen şeritler üst üste lamine edilir ve daha iyi bütünleşmesi için soğuk izostatik presleme yapılır. Laminasyon işleminin kontrol edilebilmesi için bir takım parametreler mevcuttur. Bu parametreler sıcaklık, basınç ve zamandır. Laminasyon işleminde uygulanan sıcaklık ham şeritlerdeki organik yapılar yani bağlayıcı ve plastikleştiricinin türüne göre değişebilmektedir. Şerit döküm süspansiyonu içerisine eklenen bağlayıcı ve plastikleştiricinin türü ve camsı geçiş sıcaklığı (T<sub>g</sub>) kullanılacak maksimum ve minimum sıcaklığı belirlemektedir. Laminasyon işleminden sonra bağlayıcı giderme ve sinterleme işlemi yapılmaktadır [2, 82].

### **3.1.3. Bağlayıcı giderme ve sinterleme**

Şerit döküm işlemi için hazırlanmış süspansiyona döküm işleminden sonra elde edilen şeritlerin mukavemetli ve esnek bir yapıda olmasını sağlamak için bağlayıcı ve plastikleştirici gibi organikler ilave edilir. Süspansiyona ilave edilen bu organikler elde edilen şeritlere nihai şekil verildikten sonra sistemden uzaklaştırılmalıdır. Bu uzaklaştırma işlemi bağlayıcı giderme işlemi olarak bilinir. Bu işlem bozunma ürünlerinin oluşumu, yüzey difüzyonu ve buharlaşma kademelerinden meydana gelir.

Bu işlemler yapılmadan önce termogravimetrik analizlerle polimerlerin buharlaşma sıcaklık ve aralıklarının belirlenmesi gerekir. Bağlayıcı giderme işleminde polimerlerin homojen şekilde sistemden uzaklaşması sağlanmalıdır. Bağlayıcı gidermeden sonra belirlenen sıcaklıkta sinterleme işlemi yapılır [82-84].

### 3.2. Şerit Dökümde Kullanılan Bileşenler ve Özellikleri

Şerit döküm kompleks bir sistemdir ve kullanılan her bileşen süspansiyon özelliklerini etkilemektedir. Örneğin,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  tozlarının yüzey kompozisyonu iki farklı gruba sahiptir. Bunlar; silanol ve silamin (ikincil ve/veya birincil) gruplarıdır. Silanol grupları asidik davranış sergilemekte ve düşük  $\text{pH}_{\text{IEP}}$  vermektedir. Amin grupları ise yüksek  $\text{pH}_{\text{IEP}}$  ile sonuçlanmaktadır. Silamin grupları olarak ikincil olanlar daha baskın bir yapıya sahiptir. pH'a bağlı çözülme davranışı ve yüzey gruplarının fraksiyonuna bağlı olarak pH dağılımı aralığı değişebilmektedir [66, 85].

Genelde şerit döküm prosesinde taşıyıcı sıvı olarak organik solventler kullanılır. Ancak maliyet, sağlık ve çevre sorunları nedeniyle son yıllarda sulu süspansiyonlar daha fazla dikkat çekmiştir. Yüksek kalitede ürünler elde edebilmek için seramik partiküllerinin homojen bir şekilde dağıtılması gerekir. Su içinde dağılmış seramik partikülleri amonyum poliakrilat (Darvan C), poliakrilik asit (PAA) ve polietilenimin (PEI) gibi polimerler dispersan olarak kullanılır. Dispersanlar aynı zamanda deflokant, ıslatıcı ajan veya surfaktant olarak da adlandırılır ve seramik partiküllerini sterik ve elektrostatik itme kuvvetleri nedeniyle birbirinden ayırarak kararlı süspansiyon meydana getirir. Daha iyi bir kararlılık için elektrostatik ve sterik mekanizmaları kombine edilerek oluşturulan elektrosterik mekanizma önerilmiştir. Süspansiyonun kararlılığı genellikle sedimentasyon ve sabit kayma hızlarında ölçülen viskozite ile karakterize edilir. Şerit döküm için süspansiyon içindeki su ve organik katkı miktarı mümkün olduğunca düşük olmalıdır. Bu ham şerit homojenliğini artırır ve hata oluşma riskini en aza indirir. Bu amaca dayanarak yüksek viskoziteli konsantre süspansiyonlar tercih edilir. Diğer bir taraftan süspansiyonun viskozitesi bıçak altından rahat akabilmesi için yeterli düşüklükte olmalıdır. Bu nedenden dolayı şerit döküm için optimum bir viskozite gerekmektedir. Polimer, çözücüler ve partiküller arası etkileşimler hakkında bilgi almak için reolojik akış eğrileri kullanılabilir. Bağlayıcı ve plastikleştirici varlığında



süspansiyon şerit döküm prosesi için psödoplastik davranış tercih edilir. Süspansiyonun bıçak altından geçtiği sırada yüksek kayma hızlarında düşük viskozite sergilemesi beklenmelidir. Süspansiyon bıçak altından geçtikten sonra kontrolsüz akışı engellemek ve kuruma sırasında partiküllerin çökmesini engellemek için yüksek viskozite düzeyine ulaşır. Tikсотropi ve bir başka zamana bağlı davranış istenmemektedir bu durumda reolojik davranış süspansiyonun işlem öncesine bağlı kalacaktır [28].

### **3.2.1. Toz özellikleri**

Seramik süspansiyon proseslerinde çeşitli parametrelere dikkat edilmelidir. Süspansiyonun proses ve reoloji yeteneği partikül paketlenmesi yanında, partikül boyut ve dağılımı gibi parametrelere bağlıdır. Partiküllerin yüzey kimyası kolloidal proseslerde diğer bir faktördür. Kullanılan tozun süspansiyon içindeki davranışının yüzey özelliklerinden dolayı oluşan yüklere karşı gerekli katkıları katılarak optimize edilmesi gerekmektedir. Ayrıca tozların yüzeyindeki bu yükler süspansiyondaki tozların itme kuvvetleri uygulayarak askıda kalmasını da etkilemektedir. Süspansiyonda kullanılan tozların boyut dağılımı ve oranı arasındaki ilişki süspansiyonun reolojik davranışlarını etkilemektedir. Partikül boyutunun artması ile birlikte süspansiyonda kullanılan çözücü partikül aralarında hapsolmakta ve viskozitelerinde artış meydana getirerek süspansiyonun uygun reolojik davranış göstermemesine neden olmaktadır. Partiküllerin boyutu ve dağılımı doğrudan süspansiyondaki tozların paketlenme yeteneğini de etkilemektedir. Ayrıca süspansiyonlarda kullanılan yüksek katı yükü miktarlarında yeterli çözücü bulunmadığı için aglomerasyon meydana gelmekte ve reolojik davranışlarını kötüleştirir [82-84, 86].

### **3.2.2. Çözücü özellikleri**

Solvent, diğer bir adıyla çözücü, organik malzemeleri çözen ve seramik partiküllerine taşıyıcı bir görev üstlenen araçtır ve çamur boyunca homojen dağılımı sağlar. Şerit dökümde kullanılan solvent su veya organik bazlı olabilir. Organik bazlı sistemde solvent iki veya daha fazla solventin azeotropik karışımı olabilir, örneğin; trikloroetilen ve etil alkol. Azeotropik solvent bağlayıcıları çözer tek solvent ise çözmeyebilir.

Geleneksel olarak şerit döküm sisteminde kullanılan organik solventler; etanol, toluen, dietil eter, heptan, trikloro etilen, vb. dir. Ancak kullanılan bu sistemler toksik, yanıcı ve çevre açısından potansiyel tehlike oluşturan sistemlerdir. Bu nedenle solvent sistemi olarak su tercih edildiğinde uçucu organik bileşiklere duyulan ihtiyaç ortadan kaldırılmakta ve düşük maliyet sağlanmaktadır [65, 82].

Su bazlı sistemin avantajı düşük maliyet ve sağlık açısından güvenli olmasıdır. Toksik olmadığı için atmosfere herhangi bir zararda bulunmaz. Ancak dezavantaj olarak yavaş buharlaşma hızı ve güçlü hidrojen bağları nedeniyle kurumayı hızlandırmak için daha fazla ısı enerjisi gerektirir. Su bazlı sistemlerde güçlü hidrojen bağları nedeniyle su aglomera ve flokülasyonların oluşumuna neden olabilir [69].

Yüksek yüzey gerilimi nedeniyle proses sırasında daha çok baloncuk oluşur ve tüm değişkenlerin iyi kontrol edilmesi gerektiği için çatlaksız ve kusursuz ham şerit üretimi oldukça zordur. Organik bazlı bağlayıcılar ile karşılaştırıldığında suda çözülebilir bağlayıcıların seçimi daha azdır. Bu olumsuz nedenler olmasına karşın su bazlı sistemler hala geliştirilmeye devam edilip organik bazlı sistemlerden uzaklaşılması hedeflenmektedir [82, 86].

### **3.2.3. Dispersanlar**

Dispersanlar veya deflokantlar süspansiyon içinde seramik partiküllerinin elektrostatik itme, sterik stabilizasyon veya elektrosterik stabilizasyon ile homojen dağılımını sağlar. Seramik partiküllerini yüksek konsantrasyonda dağıtabilir ve kuruma küçülmesi, kuruma zamanı ve çatlamayı azaltır. Dispersanlar ayrıca öğütme zamanını da azaltırlar ve bu nedenle aglomeraları parçalanmasındaki enerji tüketimi azalır. Dispersanlar yüzey aktif türlerin adsorbsiyonu ile partiküllerde itme kuvveti sağlar, süspansiyon içinde hidrofobik partiküllerin ayrışmasını önler ve yüzey enerjisini azaltırlar. Dispersanlar süspansiyona diğer organik bileşenlerden önce eklenmelidir ki partikül yüzeylerine karşı rekabetçi adsorbsiyonu engellesin. Seramik tozlarında asidik (HCl, HNO<sub>3</sub>), bazik (NaOH, NH<sub>4</sub>OH) tuzlar (BaCO<sub>3</sub>, NaCO<sub>3</sub>) ve inorganik polielektrolit tuzlar (sodyumtetrasilikat, sitrik asit, sodyumhegzametafosfat) kullanılarak dağılım sağlanır. Dispersanlar organik

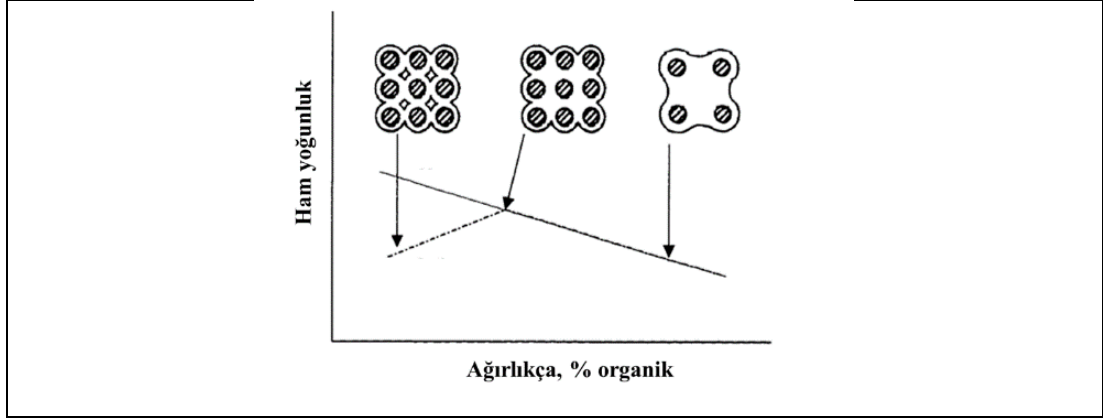
polielektrolit olabilirler ve bunlar elektrosterik stabilizasyonu sağlar örneğin poliakrilik asit (PAA) ve tuzları, polimetaakrilik asit (PMAA) vb. [66].

Dispersan olarak ayrıca noniyonik polimerler de kullanılır ve bunlar susuz süspansiyonlarda sterik stabilizasyonu sağlar örneğin balık yağı, mısır yağı, yağ asit esterleri gibi. İki tip adsorbsiyon davranışı vardır bunlar yüksek afiniteli ve düşük afiniteli davranışlardır. Ayrıca bu adsorbsiyon davranışları yüzeyin yapısına ve polielektrolite de bağlıdır. Yüksek afiniteli tip için, polielektrolitler zıt yüklere sahip yüksek enerjili yüzeye adsorblanır ve döngü oluşturmazlar. Diğer bir taraftan düşük afiniteli tiplerin, yüzey yükü olmayan düşük yüzey enerjileri vardır ve polielektrolit adsorbsiyonu zayıftır ancak daha yüksek molekül ağırlığına sahip oldukları için yapısal olarak daha güçlüdürler.

Dispersanın optimum molekül ağırlığı çoğu seramik sistemler için 1000 civarındadır. Molekül ağırlığı çok düşükse partikül yüzeyindeki yük yeterli olmayabilir, molekül ağırlığı çok yüksekse diğer moleküller arasında dolaşma ve partiküller arasında köprülenmeye neden olabilir. İdeal durum için moleküller solvent içinde radyal olarak yayılmalıdır [2, 87].

#### **3.2.4. Bağlayıcı ve plastikleştiriciler**

Bağlayıcı ham mukavemet sağlar böylece şekil verilmiş seramiklerin sinterlenme işlemlerine kadar şeklini koruyabilmesi mümkün olur. Bağlayıcılar organik bileşenlerdir ve solvent içinde çözünebilir veya emülsiyon olarak solvent içinde dağılabilirler. Kuruma sonrası partiküllerin yüzeyine kaplanır ya da köprülenmiş partiküllerle birlikte güçlü bir ham şerit elde edilir. Bağlayıcının esnekliği sıcaklığa bağlıdır. Camsı geçiş sıcaklığı (Tg) altında bağlayıcı kırılgan veya camsı haldedir. Tg üstünde ise bağlayıcı kauçuk gibidir yeterli akışı sağlayabilir ve sıkıştırıldığı zaman yeniden düzenlenebilir. Şekil 3.2'de bağlayıcı eklenmesinin ham yoğunluk üzerine etkisi gösterilmektedir.



Şekil 3.2. Bağlayıcı eklenmesinin ham yoğunluk üzerine etkisi [66]

Plastikleştiricilerin kimyasal yapısı genellikle bağlayıcılar ile benzerdir bu nedenle bağlayıcı molekülleri arasına nüfus edebilir. Plastikleştiriciler bağlayıcının Tg'sini azaltır. Yağlayıcı ve partikülleri birbirine karşı kaydırarak yük altında çatlak olmadan hareketini sağlar. Camsı geçiş sıcaklığı oda sıcaklığının altında olan bir bağlayıcı kendi kendine plastikleştirici gibi davranabilir ve plastikleştirici eklenmesine gerek yoktur. Plastikleştiriciler aynı zamanda bağlayıcı ve süspansiyonun viskozitesini düşürürler. Zengin organik fazlı düşük viskoziteli plastikleştirici seramik partikülleri arasına akar ve gözenekleri doldurur böylelikle düşük poroziteli örnekler elde edilir. Partiküller ayrıca düşük viskoziteli organik fazda kolayca düzenlenebilir ve böylece döküm sonrasında daha yüksek bir ham yoğunluk elde edilir [83, 87].

Bağlayıcı ve plastikleştirici sistem ile uyumlu, stabilizasyona yardımcı fonksiyonlu, partiküller arasında etkin bir yağlama etkisi üretebilecek, düşük konsantrasyonlarda etkili, solvent buharlaşmasını engellemeyecek, çatlak ve iğne delikleri oluşumuna katkıda bulunmayacak, ham şerit ile sinterlenmiş şeritte kusurlar oluşturmayacak, döküm sonrası yüzeye güçlü bir şekilde yapışmayacak, nispeten düşük sıcaklık ile indirgenme atmosferinde zararlı gaz çıkarmayacak ve kalıntı bırakmayacak şekilde olmalıdır. Doğru bağlayıcı/plastikleştirici oranı seçilerek optimum esneklik elde edilebilir. Plastikleştirici esnekliği arttırmasına karşın aşırı kullanıldığında ham şeriti zayıflatır ve kırılğan hale getirir. Bağlayıcı ve plastikleştirici miktarı artarsa gözenekler dolana kadar porozite azalır. Daha çok eklenmesi partiküller arası mesafenin artmasıyla ham şerit yoğunluğuda azalma meydana getirir [83, 86, 87].

Plastikleştirici şerit döküm sisteminde elastiklik kazandırmak için kullanılır. Plastikleştirici ilave edildiğinde yapı plastikleşir ve yük altında kolayca esner. Bağlayıcılar şerit döküm sistemlerinde kullanılan en önemli ilavelerden birisidir. Bağlayıcı bütün sistemi bir arada tutar. Bağlayıcının yaş şeritin mukavemetine, esnekliğine, plastikliğine, laminasyona, tokluğuna, işlenebilirliğine ve yüzey düzgünlüğüne etkileri vardır. Bağlayıcıların çözünübilirlikleri, viskoziteleri, fiyatları, mukavemetleri, cam geçiş sıcaklıkları (T<sub>g</sub>) ve yanma veya uzaklaşma sıcaklıkları oldukça önemlidir. Yaş şerit üretiminde kullanılan bağlayıcılar genelde iki grupta incelenirler. Bunlar: poli vinil ve poli akrilat bağlayıcılarıdır. Vinil bağlayıcılara en basit örnek poli vinil klorür (PVC)'dir. Bu aileden su dışı sistemlerde poli vinil bütral (PVB) ve su sistemlerinde poli vinil alkol (PVA) kullanılır. Akrilatlara örnekler poli akrilat ester ve poli metil meta akrilat gibidir. Bağlayıcı ilavesinin amacı yaş ürünün sinterleme ye kadar şeklini korumasıdır. Tablo 3.2'de şerit dökümde kullanılan bazı plastikleştiriciler verilmiştir.

Tablo 3.2. Şerit dökümde kullanılan bazı plastikleştiriciler [47]

Ftalatlar	Glikoller	Diğerleri
n-butil (dibutil)	(poli) etilen	etiltoluen sülfanimit
Dioktil	(poli) propilen	Gliserin
Karışık esterler	trietilen	tribütil fosfat
Dimetil	dipropiglikol	bütil stearat
-	dibenzoat	trikresil fosfat
-	-	propilen karbonat

### 3.2.5. Diğer katkılar

Şerit döküm süspansiyonlarda kullanılan temel katkıların dışında yardımcı katkılar da bulunmaktadır. Bu katkılardan bir tanesi ıslatıcı ajanlardır. Islatıcı ajanlar döküm işlemi sırasında yayılmayı desteklemektedir, iğne deliği (pinhole) oluşumunu engeller ve viskozitenin homojen oluşumunu kolaylaştırır. Islatıcı ajanlar yüzey geriliminin yüksek olduğu sulu süspansiyonlarda kullanılabilir. Şerit döküm süspansiyonlarına ek olarak düşük miktarda köpük gidericiler kullanılabilir. Köpük giderici katkılar köpük oluşma eğilimini azaltır veya yok ederler. Silikon yağ bazlı köpük giderici sulu sistemlerde kullanılır ancak bu tip köpük gidericilerin homojen

dağılımla ilgili birtakım limitleri mevcuttur. Bir diğer katkı maddesi ise homojenleştiricilerdir. Homojenleştiriciler iki veya daha fazla malzeme kompozisyonunu bir arada tutar. Süspansiyonun homojenitesini geliştirir ve kuruma sırasında pürüz oluşumunu engellerler [82].

Şeridin önemli özellikleri; gerilme davranışı, sıkıştırılabilirlik, tabaka bağ mukavemeti, elastik modül ve tokluktur. Plastik gözenekli yapı deformasyona neden olabilir. Tablo 3.3'te şerit döküm sırasında oluşan hatalar verilmiştir [2, 62].

Tablo 3.3. Şerit dökümde oluşan hatalar [2, 62]

<b>Şeritte</b>	Baloncuk, topaklanma, yüzey krateri, çatlak, büzülme, yüzey pürüzlülüğü, bölgesel homojensizlik
<b>Tabakada</b>	Lamine tabakalar arasında boşluklar
<b>Bağlayıcı gidermede</b>	Tabakalanma, yüzeyde kabarcık

### 3.3. Şerit Döküm Süspansiyonunda Stabilizasyon Mekanizmaları

Diğer kolloidal sistemlere benzer olarak şerit döküm de sıvı içinde tozların dağılımını içerir. Şerit dökümde kullanılan seramik tozlarının düşük sinterleme sıcaklığında yoğunlaşması için partikül boyutları 1 µm'den küçük olmalıdır. Süspansiyondaki partiküllerin stabilitesi sıkıştırma işlemine kadar korunmalıdır.

Dispersiyon, aglomeraların dağıtılması ve flokülasyonunu önlemek için partikül stabilizasyonu gereklidir. Kolloidal sistemlerdeki Brownian hareketi partiküllerin solvent içinde batmasına neden olan yerçekimi kuvvetlerine karşı güçlü bir etki gösterir. Ancak partiküllerin yüzey kuvvetleri ve çevre yükleri genellikle daha baskındır ve bu baskınlık kolloidal davranışı değiştirebilir. Partiküller arasında etki eden kuvvetler dispersiyon kararlılığını belirler [2].

Solventin yapısı, partiküller, katkılar ve safsızlıklar solventin partikülleri ıslatmasını etkiler ve partiküller arası itme çekme kuvvetleri süspansiyonun kararlılığını yansıtır. Solvent partikülleri ıslatmazsa solvent ve partiküllerin ayrılması gerçekleşir. İtme kuvvetleri süspansiyonda partikülleri ayrı ve stabil tutar. Diğer taraftan çekme kuvvetleri partiküllerin aglomerasına neden olur ki batma veya çökme olmaması için yeterli hafiflikte olmalıdır. Yüksek katı yüklü süspansiyon, ham ve sinterlenmiş

yoğunluk, seramik malzemelerin mukavemeti aglomeraların varlığında sınırlıdır. Sinterleme sıcaklığı üzerinde ince tozların avantajı aglomeralar mevcutsa pek bir etki göstermez [66].

Kullanılan tozun zeta potansiyeli kolloidal proses sırasında süspansiyonda partikül dispersiyonu için önemli bir etkiye sahiptir. Sıfır noktası partiküllerin yüzeylerinin yüksüz olduğu durumdur ve bu durumda süspansiyondaki partiküller flokülasyon eğilimindedir. Yüksek zeta potansiyeli değeri partikül yüzeyinde yüksek yük anlamına gelir ve eşit yüklü partiküller arasında çift tabaka itme kuvvetinin gücünden dolayı iyi bir kolloidal stabilite sağlar [88, 89].

### **3.4. Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Seramiklerin Reolojik Özellikleri ve Viskoziteleri**

Sıvıların akış, katıların deformasyon özelliklerini tanımlayan reoloji, rheos (iş) ve logos (bilim) kelimelerinden oluşmaktadır [80].

Reoloji, maddenin deformasyonunu ve akışkanlığını inceleyen bilim dalıdır. Reoloji kayma oranı ve zamanın bir fonksiyonu olarak süspansiyonların ve sıvıların viskoz davranışlarının bir çalışmasıdır. İlk kez Profesör Bingham tarafından ortaya atılmış ve 1929 yılında Amerikan Reoloji Birliği tarafından bu şekilde kabul edilmiştir. Boya, plastik, kauçuk, yağ ve asfalt gibi çok çeşitli malzemelerle, birbirinden çok farklı alanlarda reoloji çalışmaları yapılmaktadır. Günümüzde reoloji, polimer reolojisi, biyoreoloji ve süspansiyonların reolojisi gibi dallara ayrılmaktadır [90].

Reoloji seramik proseslerinde ve kolloidal süspansiyonların reolojik davranışlarının ölçülmesinde önemlidir ve aşağıdaki faktörlere bağlıdır; [3]

- Dispersiyon ortamının viskozitesi
- Partikül konsantrasyonu (katı hacim yüzdesi)
- Partikül boyut dağılımı ve şekli
- Deflokant konsantrasyonu
- pH
- İyonik kuvvet
- Partiküllerin dispersiyonu

Ölçülen viskozite ve reoloji, süspansiyonun proses sırasında davranışlarıyla doğrudan etkilidir. Tüm partikül/sıvı süspansiyonlar, seramik süspansiyonlar newtonian olmayan akışkanlardır. Bu nedenle her süspansiyonu karakterize etmek viskozite, reoloji ve kayma hızını ölçmek önemlidir [91].

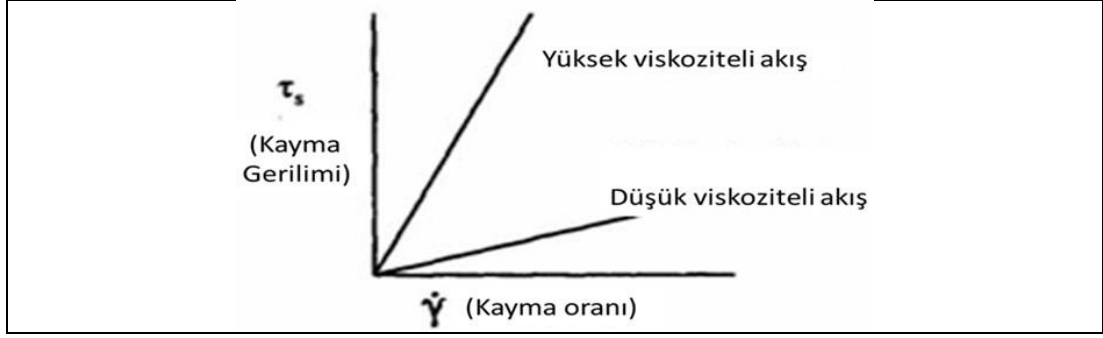
Reoloji terimi ilk kez Profesör Eugene Bingham tarafından ortaya atılmış ve 1929 yılında Amerikan Reoloji Birliği tarafından kabul edilmiş olup tanım olarak bir malzemenin deformasyonunu ve akışkanlığını inceleyen bilim dalı olup kayma oranı ve zamanın bir fonksiyonu olarak süspansiyonların ve sıvıların viskoz davranışlarının bir göstergesidir. Günümüzde reoloji, polimer reolojisi, biyoreoloji ve süspansiyonların reolojisi gibi dallara ayrılmaktadır. Plastik, gıda, boya, tekstil ve seramik gibi birçok endüstrilerde, biyoloji ve tıp (özellikle hematoloji) alanlarında reolojik davranışlar önemi büyüktür. [90, 92-95].

Malzemelerde elastisite ve plastisite olmak üzere iki şekilde deformasyon meydana gelmektedir. Gerilim kaldırıldıktan sonra malzemenin ilk şekline hemen geri dönmesi haline yani geri dönüşümlü deformasyona elastisite denmektedir. Geri dönüşümsüz deformasyona yani akışa ise plastisite denilmektedir. Bunların yanı sıra bir de zamana bağlı olarak geri dönüşümlü sistem vardır. Bu sisteme ise viskoelastik akış denir [93].

#### **3.4.1. Viskozite**

Malzemelerin akışkanlık davranışlarını karakterize eden bir terimdir. Viskozite, kayma hızına karşı kayma geriliminin oranı olarak tanımlanır. Birim olarak genellikle centipoise (cP) kullanılır (1 cP=1 mPas). Şekil 3.3'de düşük ve yüksek viskoziteli karışımların örneği görülmektedir. Düşük viskoziteli karışımlarda eğim düşükken yüksek viskoziteli karışımlarda ise eğim giderek dikleşmeye başlar [96].



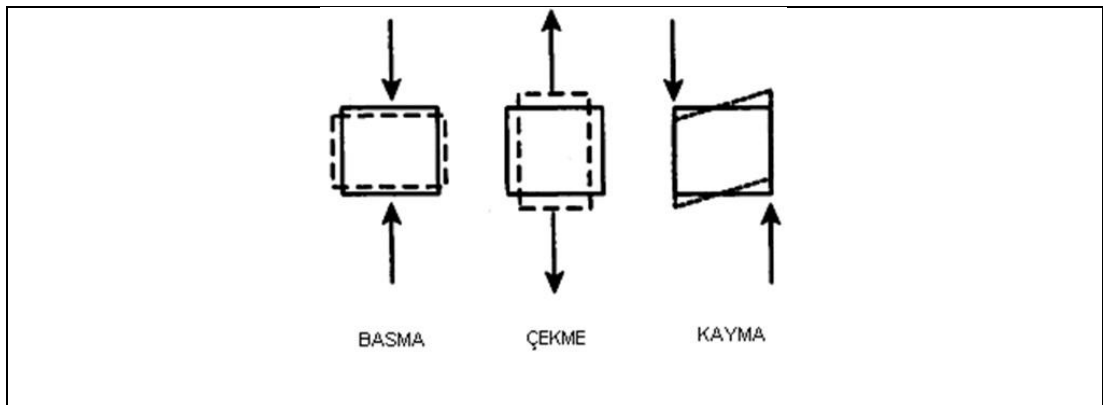


Şekil 3.3. Basit iki akışkanın reogramı [47, 80, 96]

### 3.4.2. Kayma gerilimi (Shear stress)

Kayma, reolojik deformasyonun önemli bir şeklidir. Deformasyon esnasında sonsuz incelikte tabakalar birbirine paralel olarak kaymaktadır [93]. Belirli bir kayma oranında bir sıvının veya süspansiyonun kayması için gerekli olan uygulama alanı basına kayma kuvveti olarak ta tanımlanır [80, 90].

Kayma gerilimi birbirine paralel zıt kuvvetin uygulanmasından kaynaklanan gerilimlerdir ve meydana gelen gerilim objeleri kaydırır (Şekil 3.4). Bir küp üzerinde bu olayı açıklarsak, basma gerilimleri küpü sıkıştırma, çekme gerilimleri küpü çekme etkisi gösterir. Küpün karşıt sol ve sağ yüzeylerinde düzenli olarak kuvvet uygulandığında ise, bu kuvvetler kayma gerilimleri oluşturur ve gerilimler küpü kaydırıldığında deformasyon oluşur [90].

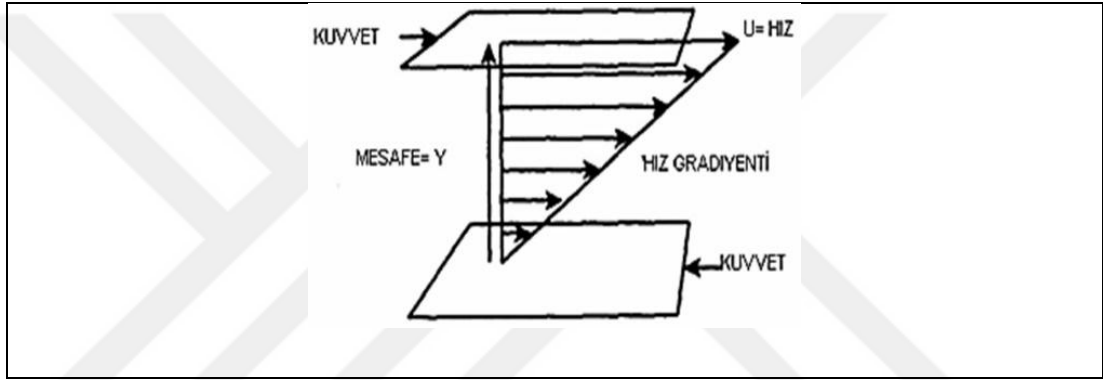


Şekil 3.4. Basma, çekme ve kayma kuvvetleri [90]

Bununla birlikte kayma gerilimleri sıvılara uygulandığı zaman sıvı moleküllerinin bağımsız tabakaları kısmen bir diğerine taşınır. Kayma gerilimi uzaklaştırıldığı zaman sıvı molekülleri yeni pozisyonlarını alır ve sıvı yeni moleküler düzenlemeler

yapar. Kayma gerilimleri uygulandıktan sonra basit sıvılarda akma meydana gelir. Akma gerilimi sergileyen sıvılar sadece uygulanan kayma gerilimi, akma gerilimini aştıktan sonra akmaya başlar. Sıvılar elastik deformasyon altında olabilir, fakat kayma gerilimi aşıldıktan sonra moleküller yeniden düzenlenir ve akma meydana gelir [80, 90].

Seramik proseslerindeki süspansiyonlar, viskoelastik malzemeler olarak bilinir. Çünkü elastik ve viskoz özelliklerin her ikisini de sergilerler. Kayma gerilimi, kayma oranı ve viskozite terimlerinin açıklanması ve tanımlanmasında Şekil 3.5’de verilen temel diyagram kullanılmaktadır [80, 90].



Şekil 3.5. Viskozitenin temel tanımının şematik gösterimi [90]

Kayma geriliminin boyutları genellikle basınç birimleri ile ilişkili kuvvet alanıdır. Mühendislik birimlerinde kayma gerilimi için yaygın birim psi’ dir. SI biriminde yaygın birim Pascal’ dır [80, 90].

### 3.4.3. Kayma hızı (Shear rate)

Bir sıvıya bir kayma gerilimi uygulandığında sıvıda sabit bir oranda deformasyon meydana gelir. Bu deformasyon oranı kayma hızı olarak bilinir. Bu kayma hızı moleküllerin hız gradyanının değerine eşittir [80, 90].

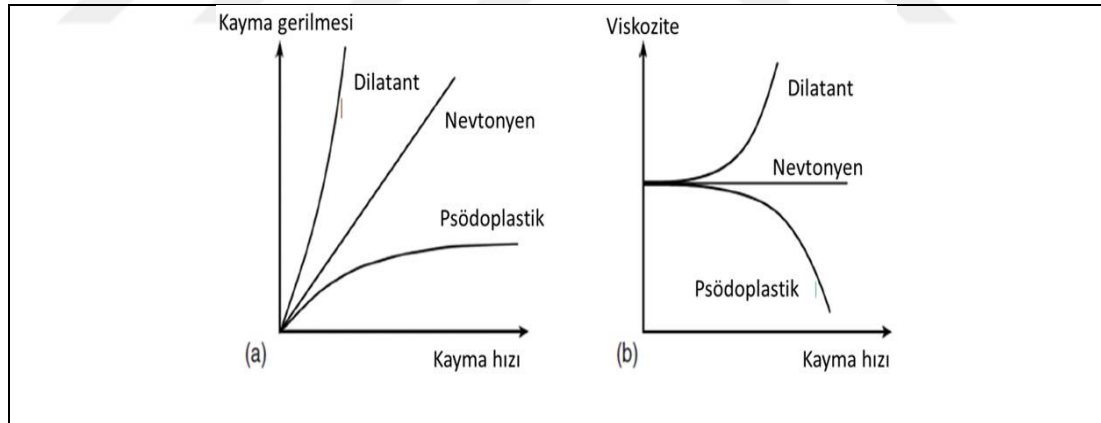
### 3.4.4. Akma gerilimi

Bir süspansiyonun akmanın gerilmesi, akmanın meydana gelmesi için aşılması gereken gerilimdir. Akma başlamadan önce, akma geriliminden daha az uygulanan bir gerilim jel yapısı için elastik deformasyona neden olabilir. Akma durduğunda jelleşme yapısı yeniden oluşur. Basit sıvılar akma gerilimi göstermezler, uygulanan

herhangi bir küçük gerilimde akarlar. Bir akma gerilimi olmadan şekillenen seramik bir malzeme şeklini koruyamaz [80, 90].

### 3.4.5. Sıvıların reolojik özellikleri

Akışkan sistemlerde reoloji, önemli bir proses parametresidir. Reolojik özellikleri karakterize ederek yapılan işlemlerde optimum performansı sağlamak mümkündür. Süspansiyonların reolojik özellikleri, yüksek katı içeriğinde, uygulanan kuvvetlere bağlıdır. Kolloidal sistemlerde yapıdaki parçacık etkileşimleri önemli bir role sahiptir. Oluşan itme ve çekme kuvvetlerinin etkisiyle malzemenin reolojik davranışı farklı türlere dönüşebilmektedir. Dispersiyonlar, emülsiyonlar ve polimer çözelti gibi malzemeler Newton akış davranışından farklı bir akış özelliğine sahiptirler ve artan kayma hızları ile beraber viskozitelerinde artış veya azalış gözlemlenebilir. Kayma hızındaki düşüşle meydana gelen davranış “kayma incelmesi”, kayma hızındaki artışla meydana gelen davranış ise “kayma kalınlaşması” olarak adlandırılır. Şekil 3.6’ da kayma hızının bir fonksiyonu olarak viskozite ve kayma gerilmesine karşılık gelen değerlerle oluşan davranışlar gösterilmektedir [97].



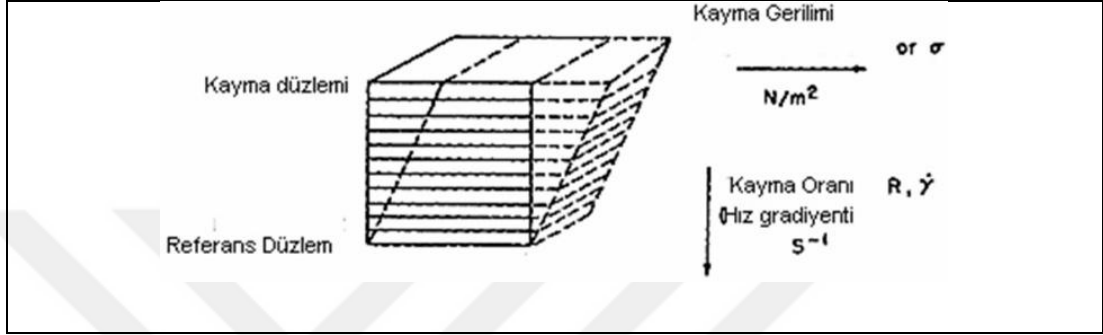
Şekil 3.6. Newton, dilatant ve psödoplastik akış tipi grafiği: (a) kayma hızına bağlı kayma gerilmesi, (b) kayma hızına bağlı viskozite [97].

#### 3.4.5.1. Newton akış

Newton akışkanlar Denklem (3.1)’e göre, kayma gerilimi ( $\tau$ ) ile kayma hızı ( $\gamma$ ) arasında sabit bir orantının ( $\eta$ ) olduğu akışkanlardır [80, 90].

$$\tau = \eta\gamma \quad (3.1)$$

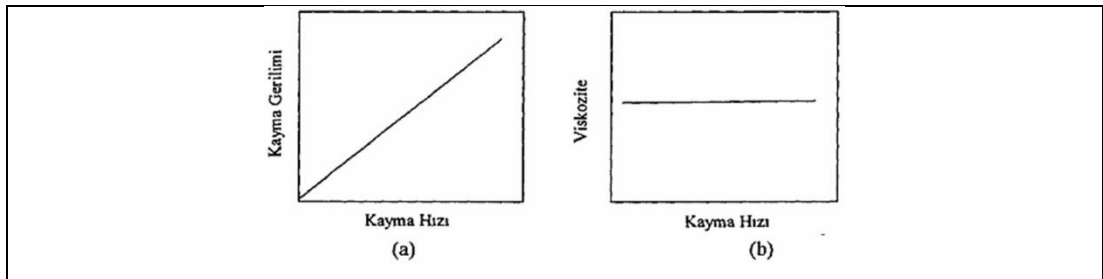
Newton akış Şekil 3.7’de gösterildiği gibi bir düzlemi sabit tutarken diğer düzleme yüzeysel bir kuvvet uygulanır. Böylece sıvıda bir kayma gerilimi açığa çıkar. Sıvı tabakalarının birbirine sürtünmeleri sonucunda, uygulanan gerilim birbirine paralel olarak taşınır (laminer akış). Durgun bir hale ulaştığında düzlemler arasında bir hız gradyanı oluşur. Newton akış orijinden başlayarak, kayma oranına karşı lineer kayma gerilimi ile karakterize edilir [80, 90].



Şekil 3.7. Laminer Akış [80, 90]

Bu tür akışkanlar, sabit sıcaklık ve sabit basınç altında artan kayma hızı ile birlikte viskozite değerlerinde değişiklik gözlenmeyen akışkanlardır. Viskozite, kayma işlemi devam ederken sabittir ve sıvıdaki gerilim, kayma işleminin kesilmesi durumunda hızla sıfıra iner. Ölçümün bir zaman aralığından sonra tekrarlanması durumunda aynı kayma hızında yine aynı viskozite değeri bulunur; viskozite zamanla değişmez. Farklı deformasyon durumlarında ölçülen viskozite değerleri, daima basit bir şekilde birbirleriyle orantılıdır [80, 90, 98].

Yukarıdaki özelliklerden sapma gösteren herhangi bir akışkan, Newton davranış göstermez. Saf su ve gliserin bu tür akışkanlara örnektir [90, 98].



Şekil 3.8. Newton davranışa ait; (a) akış eğrisi, (b) viskozite eğrisi [26, 90, 98]

Şekil 3.8’de (a) grafiğinde, Newton özellikte bir sıvı için kayma hızı ve kayma gerilimi arasındaki ilişki görülmektedir. Çizginin düşüşü ile viskozite belirlenir. Şekil 3.8 (b)’de ise kayma hızı ve viskozite arasındaki ilişki verilmektedir [90, 98].

### 3.4.5.2. Newton olmayan akış

Newton olmayan sıvılarda, uygulanan kayma hızı ve zamana bağlı olarak görünür viskozite değerlerinde değişiklik meydana gelir. Ancak enerji, akış sırasında bazı faktörler nedeniyle kaybedilebilir. Örneğin; seramik süspansiyonlarda, süspansiyon içindeki toz partiküllerinin oluşturduğu topakları dağıtmak için ekstra bir enerjiye gereksinim olabilir. Bu nedenle, süspansiyona uygulanan kayma hızı ve kayma gerilimi arasındaki lineer ilişkide sapmalar meydana gelir. Bu durumda, yukarıda sözü edildiği gibi,  $\tau$  ve  $\dot{\gamma}$  arasındaki lineer ilişki bozulur. Akış, kayma gerilmesi ve kayma hızı arasında sabit bir orana sahip olmaz ve viskozite kayma hızı ya da kayma zamanı ile değişir. Bu durumda genel viskozite denklemi yeniden düzenlenerek Denklem (3.2) elde edilir [90].

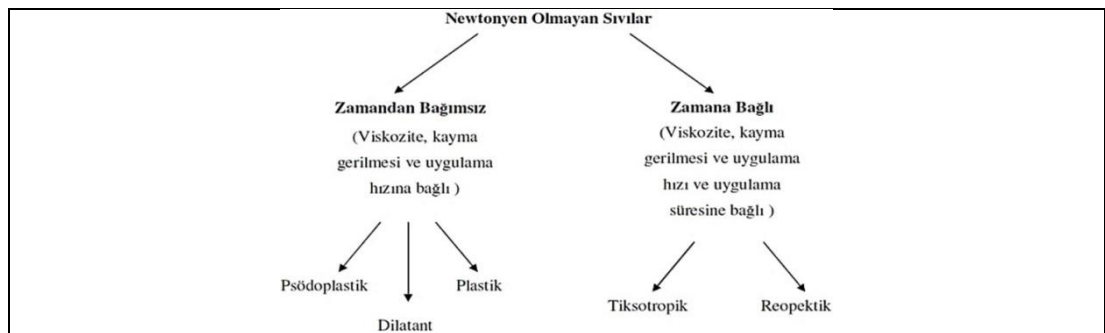
$$\tau = \tau_0 + \eta \cdot \dot{\gamma}^n \quad (3.2)$$

n: Akış davranış indeksi (efektif viskozitenin kayma hızı ile düşüşünün katsayısı)

$\tau_0$ : Başlangıç akma gerilim değeri (yield stress)

$\eta$ : Kayma gerilimine bağlı olarak değişen viskozite’dir.

Buna göre; kayma gerilmesi ve kayma hızı arasındaki ilişkiye bağlı olarak Şekil 3.9’da görüldüğü gibi çeşitli akış davranışları ve kavramları ortaya çıkmıştır [90, 92, 99].

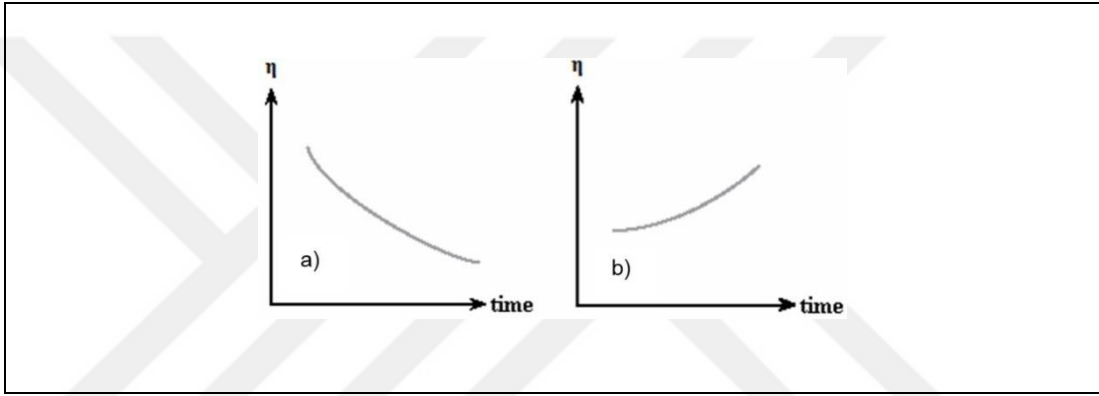


Şekil 3.9. Newton olmayan akışkanların davranışı [26, 100]

Yukarıdaki bu sistemler Newton akış eşitliğine uymazlar. Örnek olarak; emülsiyonlar, süspansiyonlar, losyonlar ve merhemler gösterilebilir [80].

### 3.4.5.3. Zamana bağlı davranışlar

Zamana bağlı akışkanlar, tiksotropi ve reopeksi olarak iki gruba ayrılır (Şekil 2.20). Bunlardan reopeksi davranışı nadiren görülen bir reolojik davranıştır. Kayma hızının sabit tutulması durumunda, kayma geriliminin sabit kalması her zaman mümkün değildir. Ölçülen kayma gerilimi ve viskozite, kayma işleminin uygulandığı süre ile artabilir veya azalabilir [95].



Şekil 3.10. Zamana bağlı akış diyagramları a) Tiksotropi, b) Reopeksi [47, 80]

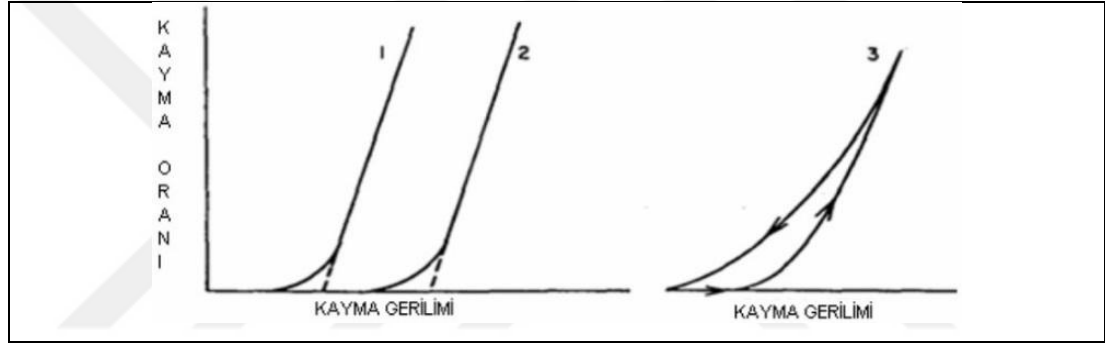
#### Tiksotropi

Karışımlara uygulanan kuvvet altında zamanla viskozitede meydana gelen azalmaya karşı kuvvet kaldırıldığında tekrar eski haline gelen akış türü tiksotropi olarak adlandırılır. Yani sabit bir kayma hızında viskozitenin zamana bağlı olarak azalmasıdır. Bu akış tipi, karışım içindeki katı partiküllerin çökmeye karşı gösterdiği direncin, karışımın hareketlenmesiyle artması durgun halde iken azalması olarak da düşünülebilir [80, 95, 99].

Genelde kayma incilmesi gösteren akışkanlarda gözlenmektedir. Tiksotropinin temelinde akışkana uygulanan gerilimin viskoz özelliği nedeniyle geri dönüşümlü olarak azaldığı kabul edilmektedir. Uygulanan gerilim kaldırıldığında geri dönüşüm meydana gelir. Bu tür davranış disperse faz içeren heterojen karışımlarda, pseudoplastik ve Bingham malzemelerde yaygın olarak görülmektedir. Çünkü

molekül ya da partiküllerin yönlendirilmesi ve aralarındaki bağ kayma zamanına bağlı olarak değişir [93, 101].

Çeşitli süspansiyonların koyuluğu karıştırma ile azalırken, bekleme ile tekrar koyulaşır. Süspansiyondaki bu değişim Şekil 3.11’de gösterilmektedir. Şekildeki 1. eğri süspansiyonun karıştırılması ile birlikte incelen bir davranışı gösterirken, süspansiyonun bekletilmesi esnasında ise 2. akma eğrisi meydana gelir. Süspansiyonlardaki artan bu kayma oranlarında bu iki eğri birleştirilerek 3 numaralı eğri elde edilir. Kayma gerilmelerindeki bu değişimler süspansiyon içindeki partiküllerin birbirleri arasında yaklaşım ve uzaklaşım ile oluşan kuvvet farklılıklarından kaynaklanır [90].



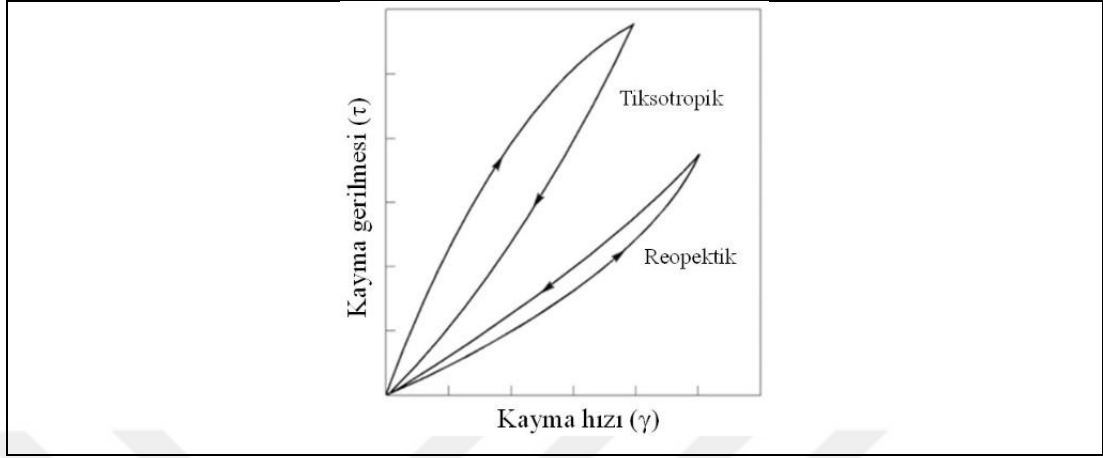
Şekil 3.11. Tiksotropik süspansiyonların akma eğrisi [79, 90]

Tiksotropik davranış gösteren akışkanlara zayıf jel sistemleri, floküle demir(III) oksit çözeltisi, alümina ve çeşitli killeri örnek verilir [80, 93]. Seramik süspansiyonlarda tiksotropik davranış genellikle geri dönüşümlüdür [80, 93]. Tiksotropi ayrı bir akış tipi değil, ancak mevcut akış tiplerinin zamana bağlı yapısal değişimi olarak da kabul edilmektedir.

#### Reopeksi (Antitiksotropi)

Tiksotropinin tam tersi özellik gösterir. Bu tip akış davranışı tiksotropik davranış gösteren tüm süspansiyonlarda görülmeyebilir. Akışkanın viskozitenin, sabit bir kayma hızında artan zamana bağlı olarak artmasıdır. Zamana bağlı olarak kayma kalınlaşması gözlenir. Bu tip davranış şekli genelde süspansiyonlardaki partiküllerin şekillerine bağlı olarak partikül yönlendirilmesi ile görülebilir.

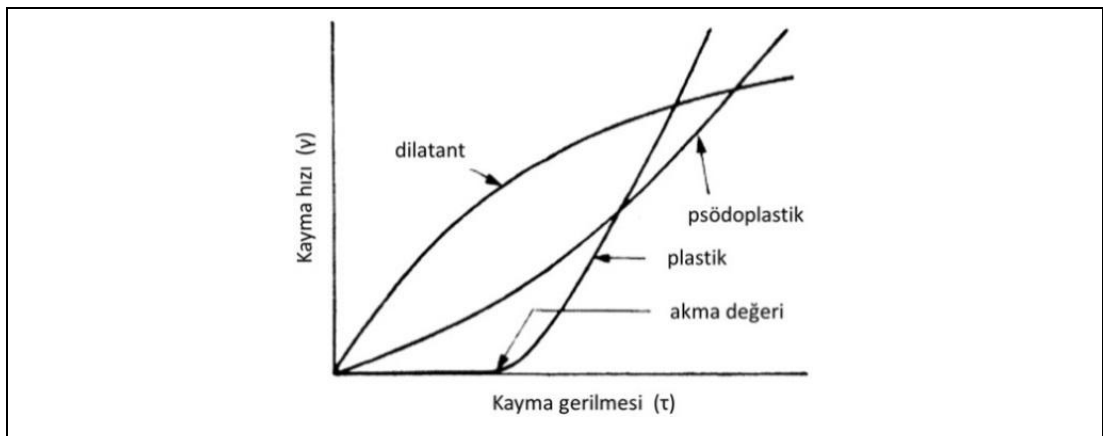
Reopeksi ve tiksotropik davranışın kayma hızına bağlı kayma gerilmesi grafiği Şekil 3.12’de gösterilmektedir [95, 99, 101].



Şekil 3.12. Tiksotropik ve reopektik akış davranışı [101]

#### 3.4.5.4. Zamandan bağımsız davranışlar

Süspansiyon ve çözeltiler için dengeli şartlarda ölçülen sabit kayma akış eğrileri farklı kayma oranlarında farklı davranışlar gösterebilirler. Buna ek olarak, bazı malzemeler aynı eğrideki farklı kayma hızı bölgelerinde birden fazla özellik gösterebilirler. Farklı davranışlar akış eğrilerinin karakteristik şekline göre sınıflandırılabilir. Zamandan bağımsız olarak kayma gerilmesi ve kayma hızına bağlı akış türleri Şekil 3.13’de gösterilmektedir [102].



Şekil 3.13. Zamandan bağımsız Newton olmaya akış tipleri [80]

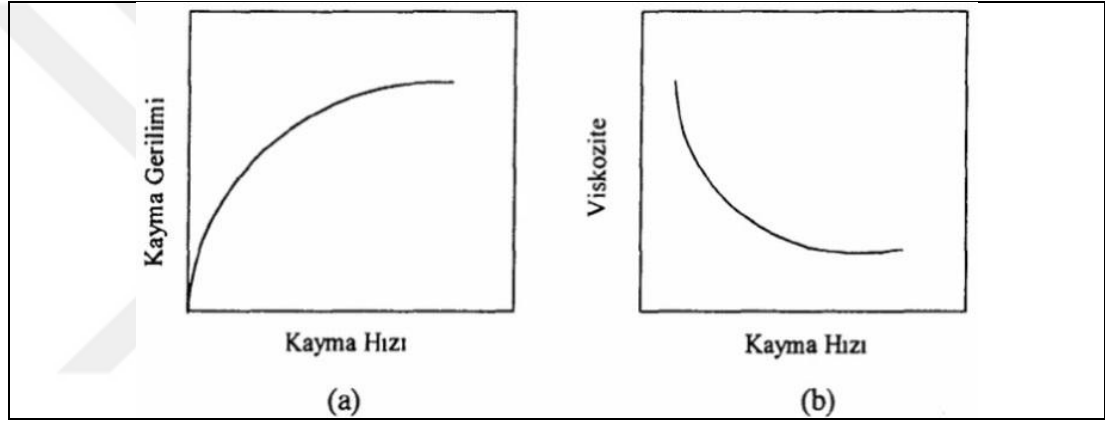


### Pseudoplastik Akış (Shear Thinning)

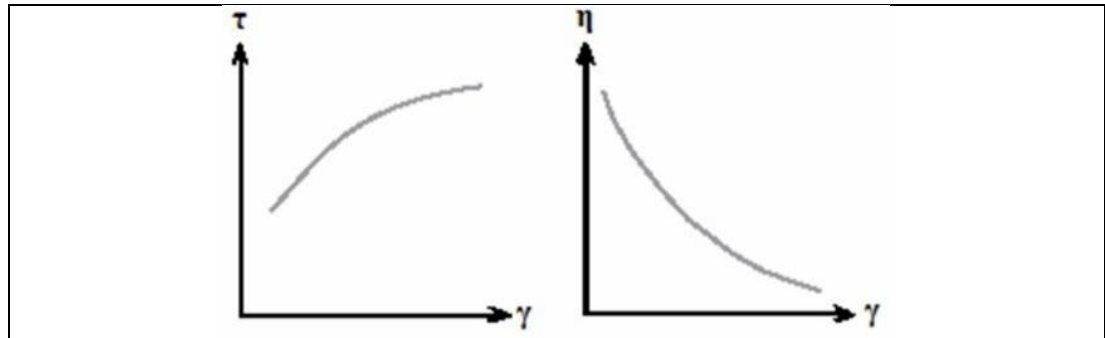
Kayma hızlarının artışıyla birlikte viskozitede düşüş gösteren sıvılar pseudoplastik sıvılar olarak tanımlanır. Pseudoplastik akış, kayma incelmesi olarak da bilinir (Şekil 3.14). Kayma hızına bağlı olarak viskozite ve kayma gerilmesinde meydana gelen değişim Şekil 3.15’de gösterilmektedir. En çok rastlanan Newton olmayan akış çeşididir. Denklem (3.3)’te verilen Power-law eşitliği ile ifade edilir;

$$\eta = K \cdot \dot{\gamma}^n \quad (3.3)$$

Burada, K; akışkanın kıvamlılık ölçüsüdür, n; akış indeksidir [95, 98].



Şekil 3.14. Pseudoplastik davranışının ait; (a) akış eğrisi, (b) viskozite eğrisi [80]

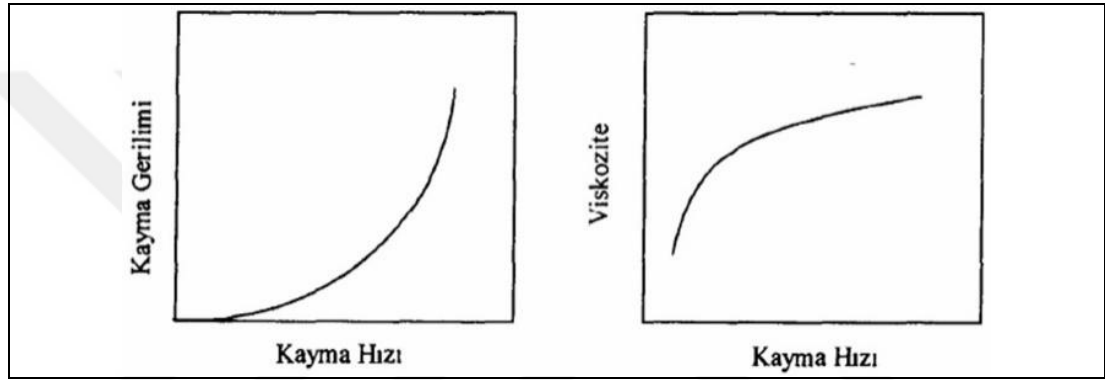


Şekil 3.15. Kayma incelmesi davranışının diyagramları [80]

Bingham akışın aksine, bu akışta eşik değeri yoktur. Pseudoplastik bir malzemenin viskozitesi tek bir nokta ile ifade edilemez. Pseudoplastik bir maddenin viskozitesi kayma hızı arttıkça azalır. Çok sayıdaki seramik süspansiyonlar, doğal ve sentetik zamklar, polimerik çözeltiler ve polimerleri içeren yarı katı sistemler pseudoplastik akış gösterirler [80, 90, 103].

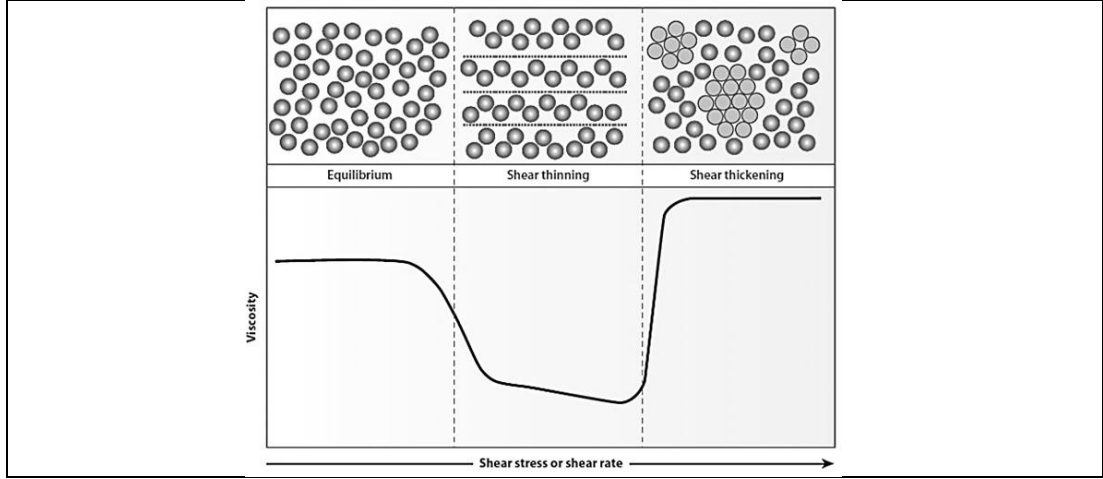
### Dilatant Akış (Shear Thickening)

Dilatant akış, psödoplastik akışın tersi davranış göstermekte olup kayma kalınlaşması (shear-thickening) olarak da bilinir. Bu tip akışkanlarda, uygulanan kayma hızı arttıkça viskozitede artış meydana gelmektedir. Artan kayma hızı ile beraber akışa karşı gösterilen direnç artar. Bu tip malzemelerde karıştırıldıkça ortam koyulaşır. Dilatant davranıştan dolayı, kayma hızının artışıyla birlikte görünür viskozitede artış meydana gelir. Kayma hızına bağlı olarak kayma gerilmesi ve viskozite değerlerindeki değişim Şekil 3.16'da gösterilmektedir [95, 104].



Şekil 3.16. Dilatant davranışa ait; (a) akış eğrisi, (b) viskozite eğrisi [80, 90]

Dilatant akış davranışı, askıda tutulan taneciklerin sıkı dolgulaşmasıyla meydana gelmektedir. Yüksek kayma hızlarında, sıvının büyük bir kısmı boşluklarda hapis olmakta ve tanecikler artan kayma hızı ile daha fazla bir direnç göstermektedir [80, 90]. Konsantre partiküllerin dispersiyonları, süspansiyonlar, emülsiyonlar, vinil reçine pastaları, kum-su karışımları ve yağlı boyalar örnek olarak gösterilebilirler [90]. Pseudoplastik ve dilatant akış davranışlarına ait bir kıyaslama grafiği Şekil 3.17'de verilmiştir [105].



Şekil 3.17. Pseudoplastik ve dilatant akış [105]

### Plastik Akış

Durgun şartlarda katı gibi davranış sergileyen akışkan türüdür. Plastik akış gösteren malzemelerde genellikle akmanın başlayabilmesi için uygulanan kayma gerilmesinin belirli bir eşik değeri aşması gerekir. Bu eşik değeri malzemenin akmaya başladığı noktadır. Aşılması gereken bu eşik değerinden dolayı bu tip akış gösteren malzemeler genelde katı gibi davranış sergiler. Malzeme akmaya başladığı bu değerden sonra psödoplastik veya dilatant akış sergileyebilir [90].

Plastik davranış gösteren bir maddenin akış denklemi Denlem (3.4)'te verilmiştir.

$$\tau = \tau_y + \eta_p \cdot \gamma \quad (3.4)$$

Burada  $\tau_y$ ; kayma gerilmesi için eşik değer,  $\eta_p$ ; plastik viskozitedir [90].

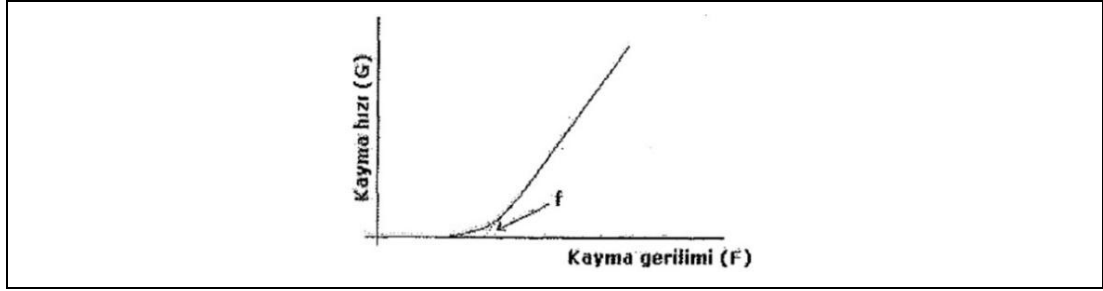
Akma gerilimi değeri aşıldıktan sonra akışkanın akış eğrisi lineer bir görünüm almaktadır. Floküle olma eğilimi gösteren taneciklerden oluşan bir süspansiyon için, akma gerilim değeri daha büyük olmaktadır [90].

Plastik akışkanlar için görünür viskozite Denklemin (3.5)'teki gibi ifade edilir.

$$\eta = \eta_p + \tau_o / \gamma \quad (3.5)$$

Şekil 3.18'de plastik akış reogramı görülmektedir. Reogram, başlangıçta eğri, daha sonra doğru şeklindedir. Sıvı, doğrunun x eksenini kestiği noktadan sonra akmaya başlar. Eşik değeri altındaki gerilimlerde elastik bir madde gibi davranır. Eşik

değerinden sonra kayma gerilimindeki artış, kayma hızı ile orantılı olarak artar [47, 80].



Şekil 3.18. Plastik akış reogramı [47, 80]

Plastik akış davranışı gösteren maddeler, kendi içinde de farklı davranışlar gösterebilirler. Genel olarak bunlar; Bingham tipi plastik akışkanlar ve Casson tipi akışkanlar olarak ayrılabilirler;

Bingham tipi plastik akışkanlar; Kayma gerilimi ve kayma hızı arasında bir oransallık gösteren plastik akışkanlara Bingham tipi plastik akışkanlar denir.

Casson tipi plastik akışkanlar; Bu tip akışkanlar, kayma hızı ve gerilimi arasında lineer olmayan bir artış gösteren plastik akışkanlardır [90].

#### 3.4.6. Sıvıların viskozitesi

Seramik proseslerinde kullanılan basit sıvılar Newton akış davranışı gösterir. Benzer sıvılar için, viskozite artan molekül boyutu ile artar. Birkaç istisna dışında, sıcaklıkla basit sıvıların spesifik hacmi artar ve yoğunluğu düşer [93];

##### 3.4.6.1. Bağlayıcı içeren solüsyonların viskoziteleri

Bağlayıcı moleküllerin etki küresi geniştir ve basit bir sıvı içinde çözülmüş bağlayıcı molekülleri o sıvının viskozitesini önemli ölçüde etkileyebilirler. Yüksek moleküler ağırlığa sahip bağlayıcılar viskoziteyi arttırmada özellikle etkilidirler. Brownian hareketinden dolayı tamamen tesadüfi dağılan bağlayıcı molekülleri, laminar akıştaki kayma gerilmeleri sonucu yönlendirme gösterirler ve bu yüzden bağlayıcı solüsyonları pseudoplastik davranış gösterirler [93].

Kayma yönlenmesi sonucu viskozitedeki azalma yüksek moleküler ağırlığa sahip bağlayıcılar için daha fazladır. Eğer bağlayıcılar birkaç viskozite değerlerinde mevcut ise, değişik değerlerdeki bağlayıcılar karıştırılarak viskozite pseudoplastik olarak ayarlanabilir.

Bağlayıcı molekülleri içeren solüsyonların viskoziteleri sıcaklıkla azalır. Jelleşmeye karşı direnci olan bağlayıcılar için, sıcaklığa bağlı olarak viskozitenin değişmesi solventin donma ve kaynama noktaları arasında genelde geri dönüşümlüdür [93].

#### **3.4.6.2. Dağıtılmış kolloidal partikülleri içeren süspansiyonların viskoziteleri**

Eğer bir süspansiyonun partikül konsantrasyonu kayma sonucu partiküllerin dönmesini engelliyor ise bu durumda belli bir kayma oranının üzerinde dilatant davranış görünür ve dilatant davranışın başlangıç noktası olan kayma oranı slipteki katı oranı arttıkça azalır. Kolloidal dispersiyonların reolojik davranışları temelde aşağıdaki faktörlere bağlıdır [93].

- Dağıtıcı ortamın viskozitesi
- Partikül konsantrasyonu
- Partikül boyutu ve şekli
- Partikül-partikül ve partikül-dağıtıcı ortam etkileşimleri

Kolloidal süspansiyonların tipik teolojik davranışları: (i) Newton, (ii) kayma kalınlaşması, (iii) kayma incelmeye veya pseudoplastik, (iv) Bingham plastik, (v) akma gerilmeli pseudoplastik [82].

#### **3.4.7. Seramik süspansiyonlarda reolojik özellikler**

Kompleks şekilli silisyum nitrür seramiklerin homojeniteyi geliştirmek için kolloidal proses teknikleri kabul görmüş güçlü bir yöntemdir. Bu amaçla düşük viskozite ve yüksek katı içerikli süspansiyonlar elde etmek için sıvı ortamda silisyum nitrür tozları etkili bir şekilde dağılmalıdır.

Elektrostatik itme veya sterik engel tarafından sıvı ortamdaki kolloidal partiküllerin dispersiyonu geniş ölçüde araştırılmıştır. Mekanizma partiküller arasındaki hem itme hem çekme kuvvetleri tarafından yönetilir. Bu kuvvetlerin net etkisi dispersiyon

durumunu belirler. İkinci durumda kolloidal stabilite kolloidal partiküller arasındaki sterik engel tarafından elde edilmektedir. Çoğunlukla kolloidal stabilite elektrosterik mekanizma ile oluşturulur. Genel olarak bir süspansiyonun elektrostatik stabilizasyonu süspansiyonun içindeki dispersant ve pH kontrolü tarafından partikül yüzeyindeki statik yükler hareket ettirilerek elde edilir [106].

Seramik partiküllerinin su içerisinde dağıtılması için amonyum poliakrilat (Darvan C), poliakrilik asit ve polietilenimin gibi polimerler dispersan olarak kullanılmaktadır. Dispersanlar aynı zamanda deflokant, ıslatıcı ajan veya surfaktan olarak da adlandırılır ve seramik partiküllerini sterik ve elektrostatik itme kuvvetleri nedeniyle birbirinden ayırarak kararlı süspansiyon meydana getirirler. Süspansiyonun kararlılığı genellikle sedimentasyon testi, zeta potansiyel ölçümü ve sabit kayma hızlarında ölçülen viskozite ile karakterize edilmektedir [33].

Seramik tozlarının su ortamında disperse olmasını sağlamak için süspansiyonun pH'ı ve seramik tozlarının yüzey özellikleri oldukça önemlidir. Seramik tozlarında yüzey yüklerinin anlaşılması ve uygun pH değerinin bulunması için zeta potansiyel ölçümleri yapılmaktadır. Zeta potansiyel ölçümünde toz yüzeylerinin aynı yükler ile yüklenmesi seramik tozları arasında oluşan itme kuvvetleri ile kolay bir şekilde disperse edilebilirliği arttırmaktadır. Toz yüzeylerinin farklı yükler ile yüklendiği durumda ise taneler birbirlerini çekme kuvveti uygulayarak aglomerasyona sebep olmaktadır [62]. Şerit döküm için süspansiyon içindeki su ve organik katkı miktarı mümkün olduğunca düşük olmalıdır. Böylece ham şerit homojenliği artmakta ve hata oluşma riski en aza indirilmektedir. Bu nedenle düşük viskoziteli yüksek katı miktarına sahip süspansiyonlar tercih edilmektedir. Diğer bir taraftan şerit döküm uygulaması esnasında süspansiyonun bıçak altından rahat akabilmesi için viskozite yeterince düşük olmalıdır [85].

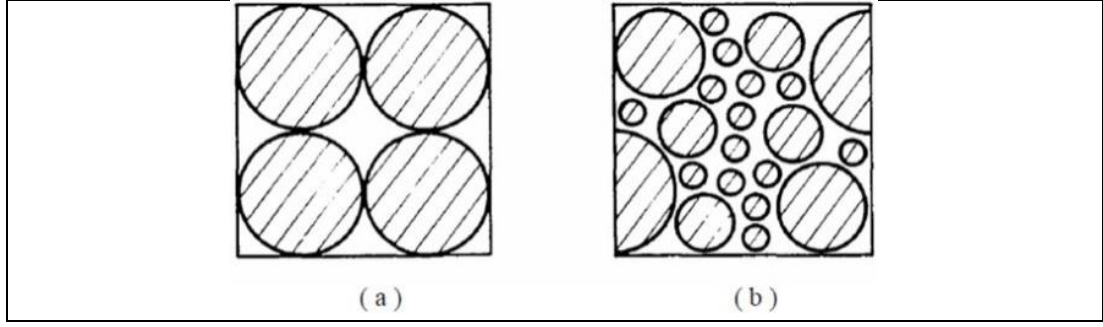
Bağlayıcı ve plastikleştirici eklenmeden önce yüksek katı içerikli iyi dağılım sağlanmış süspansiyon genellikle kayma incilmesi veya kayma kalınlaşması davranışı sergiler. Diğer bir taraftan aglomere süspansiyon tiksotropik ya da bir başka zamana bağlı davranış sergiler şerit döküm için uygun değildir çünkü bu durumda yüksek katı içerikli süspansiyonu kontrol etmek zordur ve daha sonra ham şeritlerin büzülme ve homojenlik kontrolü zorlaşacaktır [85].

### 3.4.7.1. Katı miktarının ve partikül boyut dağılımının etkisi

Seramik süspansiyonlara yapılan çeşitli şekillendirme işlemleri için reolojik özellikleri etkileyen bazı parametreler mevcuttur. Bu parametrelerden birisi de partikül boyut dağılımı ve paketlenme kabiliyetidir. Ayrıca bu partiküllerin yüzey kimyası bir başka önemli faktördür. Şerit döküm esnasında seramik süspansiyonda mevcut partiküllerin boyut dağılımı, süspansiyonun viskozitesine ve döküm sırasındaki paketlenme kabiliyetini etkilemektedir. Partikül boyut dağılımı şeritlerin daha sıkı paketlenmesi için farklı boyutlarda tozlar içermelidir.

Seramik süspansiyonlarda yüklenen katı yük ne kadar çok olursa süspansiyonun viskozitesi o denli yüksek olacak ve bu da döküm kalitesini etkileyecektir. Yüksek viskoziteli şerit döküm süspansiyonları genelde işleme açısından uygun değildir. Ham şerit yoğunluğu için yüksek katı yükleri birbirine yakın boyuttaki toz yüklemesi ile viskozitede çok az bir artış yaratarak elde edilebilmektedir. Süspansiyon içerisindeki partiküllerin çok ince olması topaklanmaya yol açarak viskoziteyi arttırmakta ve döküm kalitesini etkilemektedir. Şerit döküm süspansiyonlarda geniş partikülboyut dağılımına sahip süspansiyonlar düşük viskozite ve yüksek ham yoğunlukla sonuçlanmaktadır [86, 107].

Etkin bir partikül paketlenmesi süspansiyonda partiküller arasındaki boşlukları minimum boyutuna düşürür. Farklı boyutlara sahip taneler homojen bir şekilde dağıtıldığında taneler arasında daha az sıvı kalır ve akmada daha fazla sıvı etkili olur. Fakat aynı boyutta tanelerden oluşan süspansiyonlarda ise taneler arası boşluk maksimum olur ve sıvılar bu boşlukları doldurur. Böylece akmada daha az sıvı etkili olur. Bu durum Şekil 3.19'da gösterilmektedir.



Şekil 3.19. Partikül paketlenmesinin viskoziteye etkisi (a) Kötü paketlenme, (b) Sıkı paketlenme [90]

Süspansiyonlardaki katı yükün artmasıyla genelde kayma geriliminde de artış gözlemlenir. Süspansiyon, uygun dağılımlı homojen paketlenmiş partiküllerden oluşturulursa daha yüksek katı miktarı ile istenilen viskozite değerlerine ulaşıp daha yoğun bir ham şerit elde edilir [90].

#### 3.4.7.2. Dispersan etkisi

Yüksek kalitede şerit döküm malzeme üretimde önemli parametrelerden birisi reolojik stabilitedir. Yüksek katı içerikli şerit döküm süspansiyonu üretmenin yollarından birisi karışıma katılan dispersan miktarı ve oranıdır. Uygun dispersan miktarı ile yüksek katı içerikli süspansiyonlar hazırlanarak yüksek yoğunluklu ham şerit üretimi gerçekleştirilebilir [86].

Seramik partikülleri su gibi çözücü içine eklendiğinde Van der Waals tipi kuvvetler nedeniyle partiküllerde kümelenme meydana gelmektedir. Partiküllerin kümelenmesi ile birlikte oluşan topaklanmalar süspansiyonun viskozitesini arttırmakta daha da önemlisi ham şeritlerde yapısal kusurlara sebep olmaktadır. Bu nedenle yüksek katı içerikli düşük viskoziteli süspansiyonlar elde etmek için dispersant seçimi ve miktarları oldukça önemlidir [106, 108].

Şerit döküm süspansiyonlarda çözücü ortam içinde dağılan partiküllerin yüzey özelliklerinde dolayı oluşan kuvvetler nedeniyle stabilize edilmesi gerekir. Partikül ve çözücü ortam özelliğine göre süspansiyonların içine anyonik ya da katyonik dispersanlar eklenerek stabilizasyon gerçekleştirilir. Dispersan miktarının fazla olması durumunda partiküllerin yüksek yükü yüklenmesinden dolayı topaklaşma oluşmakta ve bu durum doğrudan süspansiyon viskozitesini etkilemektedir. Bu



nedenle süspansiyona eklenen dispersan miktarını çeşitli analizlerle optimize etmek gerekir [86].

#### **3.4.7.3. pH etkisi**

Su bazlı sistemlerde önemli parametrelerden biriside süspansiyonların pH değerleridir. Süspansiyonlardaki parçacık yüzey yükleri karışıma eklenen karboksil grupları ve polimerlerini yüzeye adsorblanma özelliklerini etkilemektedir. Bu etkileşim nedeniyle partikül stabilizasyonu ve süspansiyon stabilitesi pH değeri ile değiştirilebilmektedir. pH kontrolünün ana mekanizması partikül yüzey yüklerini değiştirir ve bu da doğrudan partiküller arası etkileşimi kontrol eder. Partiküller üzerindeki etkin yük potansiyeli zeta potansiyel ölçümleri ile anlaşılır.  $pH_{IEP}$  olarak adlandırılan yüzey yüklerinin sıfıra eşit olduğu nokta süspansiyon viskozitesinin en yüksek viskozite değerine ulaştığı noktadır [86].

Kullanılan her toz malzeme ile hazırlanan süspansiyonlar belirli bir pH aralığına sahiptir. Yük dağılımının sıfır olduğu  $pH_{IEP}$  değerinde seramik partikülleri birbirlerine itme kuvveti uygulayarak askıda kalması sağlanmadığı için süspansiyonda çökme meydana gelecektir. Bu çökeltinin meydana gelmemesi ve süspansiyonun homojen dağılıma sahip olması için pH değerlerinin önceden ölçülüp ayarlanması gerekmektedir. Tozların askıda kalmasını sağlayacak yeterli miktarda yük sağlanamazsa uygun miktarda pH ayarlamak için kullanılan kimyasallar ya da dispersan katılarak uygun pH da süspansiyonların homojinitesi sağlanmalıdır [90, 109].

#### **3.4.7.4. Öğütme etkisi**

Şerit döküm süspansiyonları bilindiği üzere toz, dispersan, çözücü, bağlayıcı ve plastikleştiricilerin karıştırılması ile meydana gelir. Bu süspansiyonlardaki katkıların homojen bir şekilde dağıtılması için karıştırma sürelerinin belirlenmesi gerekmektedir. Süspansiyonlar genellikle iki kademedeki karıştırma işlemine tabi tutulur. Bu kademelerden ilki toz partikülleri, çözücü ve dispersan karışımlarıdır. İkinci karıştırma adımında ise bağlayıcı ve plastikleştirici eklenir. İlk aşamada karıştırma işlemi çözücü ve toz partiküllerinin homojen bir şekilde dağıtılıp tüm oluşan flokülasyonları çözmek için yeterli miktarda ayarlanmalıdır. İyi dağıtılarak

hazırlanmış bir süspansiyon düşük sediment yüksekliğine sahip olmakta ve uzun süre sonra çökerek üst kısmında bulanık bir karışım gözlenmektedir. Buna karşın kötü hazırlanmış bir süspansiyonda çok hızlı çökme işlemi gerçekleşir ve süspansiyon arayüzeyinde keskin bir çizgiyle berrak su yukarıda kalır. Bu reolojik özelliklere göre partikül boyutunda küçülme, karıştırma verimi, süre optimizasyonları yapılabilmektedir [86].

#### **3.4.8. Şerit döküm ve reoloji**

Şerit döküm yöntemi ile üretilen ürünlerin her biri için farklı özelliklerde şerit döküm çamuru kullanılır. Elde edilen bu çamurun reolojik davranışı kullanılan toz, bağlayıcı, solvent ve diğer organik katkıları dispersan veya ıslatıcı ajanlar gibi katkıların miktarlarına ve çeşidine bağlıdır. Döküm çamurunun reolojik davranışı aynı zamanda elde edilen ürünün kalitesini de kontrol eder [29].

Şerit dökümde kullanılan su bazlı sistemler organik solvent bazlı sistemlere göre düşük toksik özelliği göstermekte ve çevre güvenliği açısından tehdit oluşturmamaktadır. Su, organik solvente göre çamurun reoloji davranışı üzerinde güçlü etkiye sahiptir. Sulu sistemlerin solvente göre dezavantajı daha yüksek yüzey gerilimi göstermesi ve bağlayıcıların su içinde sınırlı çözünürlüğüdür. Bu nedenle polimerik emülsiyon bağlayıcılar kullanılır ancak yüksek viskoziteye neden olurlar. Bu emülsiyon bağlayıcıların su içinde kolloidal dispersiyonu için yüksek katı içerikli şerit döküm çamuru kullanılmıştır. Ayrıca organik solvent sistemlere göre su bazlı sistemler şerit kalınlığı, kompozisyon, kuruma koşulları gibi proses parametrelerinde küçük toleranslara sahiptir. Bu yüzden su bazlı döküm çamurlarının reolojisi büyük önem taşımaktadır [29].

Su içeriği ve organik katkıları şerit döküm çamurunda oldukça az olmalıdır. Böylece suyun buharlaşması ve organik katkıların yakılması sırasında bu bileşenler azaltılmış olur ve hata oluşma riski en aza indirilir. Buna ek olarak da düşük su oranı, yüksek viskoziteli ve yüksek partikül miktarlı çamura neden olur [29].

Diğer bir taraftan döküm prosesi sırasında bıçak altındaki akışın homojen olmasını sağlamak amacıyla çamur viskozitesi yeterli derecede düşük olmalıdır. Bu nedenle döküm çamuru pseudoplastik olmalıdır; bıçağın kaydırılması sırasında viskozite,

kayma kuvvetleri nedeniyle azalır ve bıçağın hemen ardında kontrolsüz akışı azaltmak ve partiküllerin çökmesini önlemek için viskozite hemen artmalıdır [29].

Şerit dökümde tiksotropi veya bir başka zamana bağlı davranış istenmemektedir. Şerit döküm çamurunun viskozitesi süspanse edilmiş küçük partiküllerin arasındaki küçük kuvvetlerle belirlenir. Bu kuvvetler iç yapıyı oluşturur. Kayma hızının artması ile viskozite sabit bir değere ulaşıncaya kadar azalır. Dinamik viskozite ise iç yapı hakkında ve kayma sırasındaki değişiklikler hakkında bilgi verir [29].

Şerit döküm yöntemi yüksek kalitede lamine malzemeler için düşük maliyetli bir yöntemdir. İnce seramik şerit üretmek için kullanılan en yaygın tekniktir. Şerit döküm prosesi yeterli mukavemeti ve esnekliği sağlayan bağlayıcı ve plastikleştirici, partiküllerin kararlılığını sağlayan dispersanlar ve diğer katkı maddelerinden oluşan seramik süspanسیونun homojen şekilde karıştırılıp disperse edilmesi şerit dökümün kalitesi açısından önemlidir [110-113].

Başlangıçta kullanılan döküm çamurunun iyi disperse edildiği varsayılırsa döküm şeritlerinin mikroyapısını iki önemli faktör belirler. Bu faktörler; döküm prosesi sırasında partiküllerin yeniden düzenlemesiyle, kuruma sırasındaki büzülme ve döküm çamurunun bıçak altından geçerken oluşturduğu kayma gerilmesidir. Bu nedenlerden dolayı süspanسیونun reolojik davranışı şerit döküm sırasında büyük önem taşır. Reoloji, dökümün akış davranışını belirler. Akış davranışı ise solvent, plastikleştirici, bağlayıcı, diğer katkıları, tozun konsantrasyonu ve tipine bağlıdır [110].

Şerit dökümde genelde sıvı dispersan olan organik solventler kullanılır ancak sağlık ve çevresel kaygılardan dolayı organik çözücüler yerine su bazlı sistemlere geçilmiştir. Bu yöntemin en büyük avantajı düşük maliyeti ile birlikte sağlık ve çevresel tehlikelerin çok az olmasıdır. Ancak bu sistemlerde organik bağlayıcılara karşı suyun düşük çözücü olması nedeniyle çamurun reolojik davranışı üzerinde güçlü bir etkiye sahiptir. Ayrıca su bazlı sistemler, kuruma sırasında suyun yüksek kapiler kuvveti, yüksek yüzey gerilimi nedeniyle şeritte çatlak oluşmasına neden olur. Suda çözünen bağlayıcılar, hidroksi propil metil selüloz (HPMC), polivinil alkol (PVA) ve akrilik polimerler gibi geniş bir aralığa sahiptir. Ancak suda çözünen

bağlayıcılar süspansiyonun viskozitesini arttırma eğilimindedir, bu nedenle daha çok akrilik polimer ve lateks bağlayıcılar kullanılır [110].

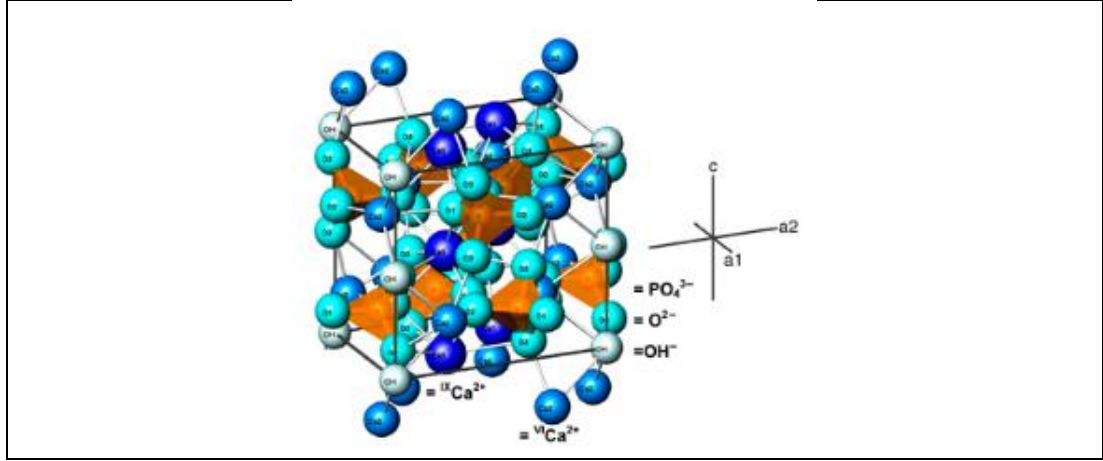
Oksitlerin şerit dökümü ile ilgili birçok yayın bulunmaktadır ancak SiC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> gibi oksit olmayan tozlarda sınırlı sayıdadır. Toz partikülleri pek çok yayında organik solventler içinde disperse edilir. Çözücü olarak su kullanmanın avantajı ise toksik ve yanıcı olmaması, aynı zamanda ucuz olmasıdır. Ancak döküm prosesindeki parametreler çok daha hassastır. Silisyum nitrür, suyun oluşturduğu bir oksit yüzeyle reaksiyona girer. Ancak hidrolizasyon nedeni ile oksijen içeriğindeki artış oksitli sinter katkılarının eklenmesinden dolayı önemsizdir. İyi ayrıştırılmış süspansiyon yüksek ham yoğunluğu elde etmek için gereklidir. Silisyum nitrür organik bir katkı olmadan temel pH oranı ile su içinde disperse edilebilir [69].

### **3.5. Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Seramiklerin Sol-Jel Yöntemi ile Kaplanması**

#### **3.5.1. Hidroksiapatit**

Hidroksiapatit Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub> şeklinde bir molekül yapısı olan, insan sert dokularındaki hasarların onarılmasında kullanılabilen biyoyumlu ve biyoaktif birmalzemedir. Kemik ve diş uygulamalarında hedef dokuya kimyasal benzerliğinden dolayı sıkça kullanılan hidroksiapatit, aynı zamanda implante edildiği yerde canlı dokuyla kısa sürede etkileşime girerek kemik dokusu oluşumunu destekler [114-116].

Hidroksiapatit doğal kemiğin kütlece %70'ini oluşturur. Bunun yanında sentetik olarak da elde edilebilir ve kimyasal formülü Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>'dir. Hidroksiapatit hegzagonal rombik kafes yapısında olup, birim hücre boyutları a=b=9,432 Å ve c=6,881 Å'dur, Şekil 3.20'de moleküler yapısı gösterilmiştir. Hidroksiapatitin ideal Ca/P oranı 1,67 ve hesaplanan yoğunluğu 3,219 gr/cm<sup>3</sup>'tür. Hidroksiapatitin gerçek yoğunluğu, elastisite modülü, basma ve çekme mukavemeti; üretim yöntemi ve parametrelerine, içerdiği gözenek miktarına, gözeneklerin boyutuna ve yerleşimine bağlı olarak değişir. Hidroksiapatit genel olarak çekme mukavemeti ve kırılma tokluğu düşük, basma mukavemeti yüksek bir malzemedir [47].



Şekil 3.20. Hidroksiapatitin moleküler yapısı [117]

Hidroksiapatitin vücut içindeki aktivitesi kimyasal kompozisyonuna, faz saflığına ve mikroyapısal özelliklerine (kristalinite, tane iriliği, gözeneklilik, yüzey alanı) bağlıdır [118].

Hidroksiapatit vücut içinde yılda %5-10 oranında emilir. Yapılan deneylerde hidroksiapatit bazlı implantların, öncelikle fibrovasküler doku ile kaplandığı, zamanla bu dokudaki olgun lamellerin, kemiğe dönüştüğü tespit edilmiştir. Hidroksiapatitin osteokondüktif özellikleri de implantların kemiğe sıkı yapışmasına ortam ve olanak sağlar. Ayrıca hidroksiapatitin lokal büyüme faktörlerine, özellikle kemik proteinlerine karşı kuvvetli kimyasal bağlanma eğilimi olduğu saptanmıştır. Hidroksiapatit zehirsiz olduğu için meydana gelebilecek vücut reaksiyonları da minimumdur [19].

Hidroksiapatit düşük kırılma tokluğu ve çekme mukavemeti değerlerine sahip olduğundan yük taşıyacak bölgelerde tek başına kullanılmaz. Bu sebeple hidroksiapatitin daha tok altlıklar üzerinde kaplama olarak kullanılması yaygınlaşmıştır. Choudhury ve Agrawal [115] titanyum altlık üzerine sol-jel yöntemi ile ürettikleri hidroksiapatiti kaplamışlardır. Batory ve arkadaşları [119] ise karbon-hidroksiapatit kompozit kaplamayı RF( Pulse Laser Deposition, Atımlı Lazer Depolama) PACVD (Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition, Plazma Destekli Kimyasal Buhar Biriktirme) ve PLD (Pulsed Laser Deposition, Atımlı Lazer Biriktirme) tekniklerinden faydalanarak 316L paslanmaz çelik üzerine kaplamışlardır. Hwang ve arkadaşları [120] çalışmalarında, alümina altlıklar üzerine sol-jel hidroksiapatit kaplama yapmıştır. Malakauskaite-Petruleviciene ve ekibi [121]

sol-jel hidroksiapatit kaplamaları silisyum altlık üzerine uygulamışlardır. Görüldüğü gibi hidroksiapatit kaplamalar üzerine yapılan çalışmalar, özellikle son yirmi yıldır yaygınlaşmıştır.

Hidroksiapatit tozları geleneksel olarak sulu çözülden çöktürme, hidrotermal proses, katı hal reaksiyonu gibi yöntemlerle üretilebilir. Günümüzde ticari hidroksiapatit kaplamaların önemli kısmı plazma sprej kaplama yöntemi ile yapılanlardır. Bu yöntemde uygulanan yüksek sıcaklığın hidroksiapatit fazının kararlılığını bozarak kaplamanın ömrünü kısaltması gibi önemli dezavantajları vardır. Sol-jel yöntemi, hidroksiapatit kaplamaların üretilmesinde gün geçtikçe daha çok tercih edilen bir yöntem olarak karşımıza çıkmaktadır.

### **3.5.2. Sol-jel yöntemi ve sol-jel ile yapılan kaplamalar**

Sol-jel yöntemi; inorganik yapıli monolit, fiber, toz ya da kaplamaların, inorganik ya da organik kimyasal başlatıcıların kolloidal süspansiyonlarından elde edilmesine dayanan bir ıslak kimyasal yöntemdir [122].

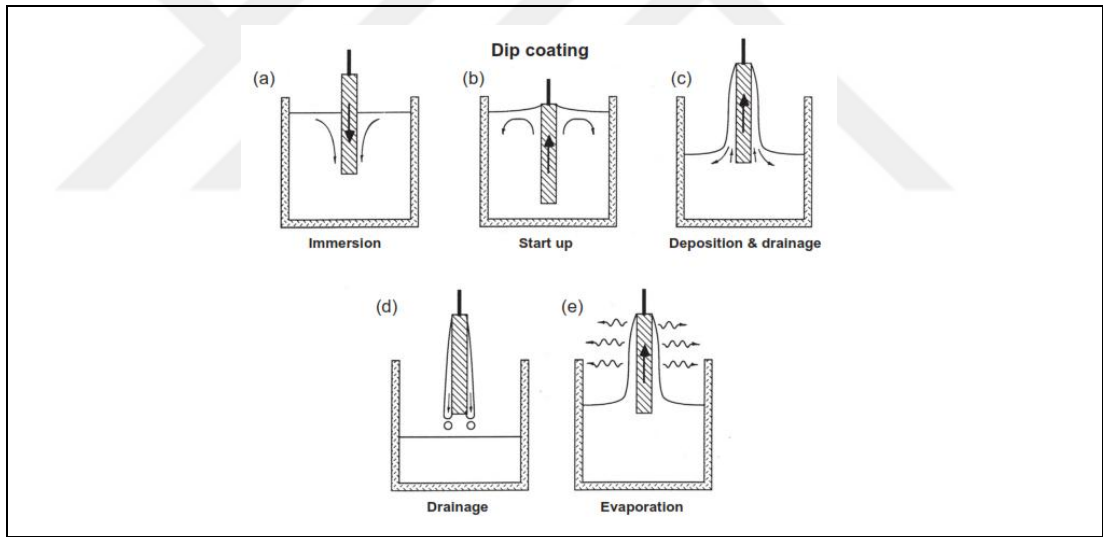
Bu yöntemde başlatıcı kimyasallar uygun çözücülerde çözülür, bu sırada sol içinde hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları meydana gelir. Reaksiyonlar sonucunda kolloidal süspansiyon ya da sol elde edilir. Ardından kolloidal süspansiyon ve solün içinde bulunan nanopartiküller sıvı içinde üç boyutlu bir ağ oluşturur, buna jelleşme denir. Sonrasında elde edilmek istenen nihai malzemeye göre farklı işlemler yapılır. Eğer toz elde edilmek isteniyorsa jelleşme aşamasından sonra fırın ortamında kurutma ve kalsinasyon yapılır. Özel kurutma koşulları uygulanarak aerojel ve kserojel üretilebilir. Kaplama yapılacaksa sol, çeşitli yöntemlerle altlık üzerine kaplanır. Ardından kurutma ve kalsinasyon işlemi yapılır.

Sol-jel yöntemi; vakum gerektirmemesi, reaksiyon kinetiğinin kontrol edilebilmesi, düşük sıcaklıkta yapılması, karmaşık şekilli altlıkların homojen bir şekilde kaplanabilmesi gibi önemli avantajlara sahiptir. Vakum ve yüksek sıcaklık gibi maliyeti arttıran faktörlerin ortadan kalkmasıyla görece ucuzdur. Ayrıca yüksek sıcaklık uygulanmadığından, altlık özelliklerini olumsuz yönde etkileyebilecek faz değişimlerinin ve mekanik bozunmaların önüne geçilmiş olur [122-123].

Sol-jel yöntemi ile üretilen ince filmler günümüzde birçok uygulamada kullanılmaktadır. Elektronik ve optik uygulamalar, aşınma ve korozyondan koruyucu kaplamalar bunlardandır. Bunun yanında amaca uygun nano gözenekli biyomalzemelerle biyoaktivite kontrol edilebilmekte, biyolojik ve antibakteriyel ajanların iletimi sağlanabilmektedir [122].

Sol-jel yönteminde solüsyonun altlık üzerine kaplanmasında döndürerek kaplama, vakum altında emdirme ve daldırarak kaplama gibi farklı yöntemler mevcuttur.

Daldırarak kaplama, kaplanacak altlığın solüsyona daldırılması ve solüsyondan sabit bir hızla çekilmesi şeklinde uygulanan bir yöntemdir. Şekil 3.21’de daldırarak kaplama işlemi gösterilmiştir. Bu işlem sonrasında genellikle numuneye düşük sıcaklıkta ısıtılarak organiklerin uzaklaşması ve ardından kalsinasyon yapılarak istenen fazın oluşması sağlanır [122].



Şekil 3.21. Daldırarak kaplama işlem adımları [122]

Sol-jel hidroksiapatit kaplamaların üretiminde karşılaşılan en büyük sorun kaplama ve altlık arasındaki adezyonun yetersiz oluşudur. Kaplama ve altlık arasındaki termal genişleme katsayılarının birbirinden önemli derecede farklı olması da ısıtılarak kaplamada çatlak oluşumuna sebep olarak kaplama kalitesini düşürmektedir.

Bu proje kapsamında silisyum nitrür altlıklar üzerine sol-jel hidroksiapatit kaplamalar yapılmış, öngörülen ve karşılaşılan problemlerin çözümü için sol içeriği

ve altlık yüzeyinde çeşitli modifikasyonlar yapılarak kaplama kalitesi geliştirilmeye çalışılmıştır.

Çalışma kapsamında kaplanması planlanan şerit döküm yöntemiyle üretilmiş kademeli gözenek geçişine sahip altlıklar üzerine kaplama yapılabilecek kalitede üretilemediğinden kaplama çalışmaları kuru pres yöntemi ile üretilmiş gözenekli silisyum nitrür altlıklar üzerinde gerçekleştirilmiştir.





#### 4. KONU İLE İLGİLİ YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR

Yapılan literatür incelemesi kapsamında Topateş ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada;  $\alpha$ -  $\text{Si}_3\text{N}_4$  tozu (Silzot HQ, Germany,  $\geq 80$  wt.%  $\alpha$ -  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\leq 1$  wt.%), 0,50 Si, 0,10 Al, 0,04 Fe and 0,02 Ca,  $d_{50}=2,0$   $\mu\text{m}$ ) kullanılmıştır.  $\text{CaCO}_3$  (Riedel-de Haen, Germany) sinterleme katkısı, patates nişastası (Gunes Nisasta, Turkey) por yapıcı olarak kullanılmıştır.  $\text{CaCO}_3$   $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  tane büyümesinin dağılımını kontrol etmede önem taşımaktadır. Deneysel çalışmada nişasta oranı hacimce %10-30 arasında değişmiştir. Karışımda  $\alpha$  tozları ve  $\text{CaCO}_3$  deiyonize su kullanılarak bilyalı öğütücüde 100 rpm hızında 1 saat döndürülmüştür. LDPE (Low-density polyethylene, düşük yoğunluklu polietilen)kavanoz içerisinde 1 saat boyunca nişasta ve toz karıştırılmıştır. Tek eksenli kuru pres kullanılarak şekillendirme yapılmıştır. Nişasta giderme 600 °C'de hava atmosferinde 1 saat sinterlenmek suretiyle gerçekleştirilmiştir. 1750 °C'de 5 saat süresince 10 °C/sa ısıtma hızıyla azot atmosferli grafit fırında (Thermal Technology, LLC) basınçsız sinterleme yapılmıştır. Elde edilen numunelerin poroziteleri Arşimet metodu ile tayin edilmiştir. Por boyutu ve por dağılımı ise civalı porozimetre (Quantachrome Poremaster-60) ile tayin edilmiştir. Başlangıç tozu ve elde edilen numunelerin kırık yüzeylerine Zeiss marka Evo 50 EP model SEM (Scanning Electron Microscope, Taramalı Elektron Mikroskobu) analizi yapılmıştır.  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  seramiklerindeki yüksek açık porozite (% 52-66) por yapıcı kullanımı ile elde edilmiştir [124].

Zuo ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada  $\text{Si}_3\text{N}_4$  esaslı (ağırlıkça %90  $\text{Si}_3\text{N}_4$  +%10 BN) şeritler susuz sistemde hazırlanmıştır.  $\text{Si}_3\text{N}_4$  tozu (SN-E10, UBE Industries, Ltd., Tokyo, Japan), saflık > % 99.5, tane boyutu 0,5  $\mu\text{m}$  ve h-BN (Sanxing Ceramic Materials Co. Ltd., Gongyi, China), saflık > % 99.5, tane boyutu <0.5 mm olan başlangıç malzemesi kullanılmıştır. Sinterleme katkısı olarak  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (saflık % 99.99; Yuelong company, Shanghai, China) ve  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (saflık > % 99.9, ortalama tane boyutu 0,5  $\mu\text{m}$ ; Wusong Fertilizer Factory, Shanghai, China) kullanılmıştır. Polivinil-bütrol (Sinapharm chemical reagent Co., Ltd., Shanghai, China) ve polietilen glükol karışımı, gliserol ve oleik asit (Sinapharm

chemicalreagent Co., Ltd., Shanghai, China) ve etil alkol (Zhenxin chemical reagent Co., Ltd., Shanghai, China) kullanılmıştır. Katı içeriği ağırlıkça % 35 civarında olup, ham şeritlerin kalınlığı 500 µm'dir. Ham şeritlerin bağlayıcı giderme işlemi 600°C'de 2 saat boyunca vakumlu kurutucu fırında yapılmıştır. Sandviç malzeme ( $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{BN}$ ) 1450 °C ve 1550 °C'de 2 saat boyunca 5 MPa ve 10 MPa basınç altında azot atmosferinde sıcak pres ile sinterlenmiştir. Kırılma mukavemetleri kıyaslandığında 1550 °C'de sinterlenen malzemenin değerinin 1450 °C'de sinterlenen malzemeye göre daha düşük olduğu saptanmıştır [125].

Zeng ve arkadaşların yapmış olduğu çalışmada  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (SN-E10, UBE Industries, Tokyo, Japan), % 99,9 saflıkta  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  (Shinetsu Chemical Co., Ltd., Tokyo) ve  $\text{SiO}_2$  (High Purity Chemical Co.,Ltd) kullanılmıştır. Çubuğumsu  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  laboratuvar ortamında hazırlanmıştır. Ağırlıkça % 3  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  çekirdeği, % 90  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ , % 1  $\text{SiO}_2$  ve % 9  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  tozu ilave edilmiştir. Karışım tozu bilyalı öğütücüde solvent ve dispersan ile 24 saat boyunca karıştırılmıştır. Daha sonra bağlayıcı ve plastikleştirici ilave edilip 48 saat daha karıştırılmıştır. Çözelti ultrasonik banyoda dağıtılmıştır. Şerit döküm yapılırken (Sansho Industrial Co., Ltd. Japan), şerit döküm hızı 20 cm/min dir. Kuruyan ham şeritler kesilip lamine edildikten sonra, 200 MPa'da CIP'lenmiştir. Bağlayıcı giderme işlemi yapılmadan önce etüvde 48 saat boyunca kurutulmuştur. 640 °C'de 1°C/dak. hızla 2 saat boyunca bağlayıcı giderme işlemine tabi tutulmuştur. Bağlayıcı giderme işleminin ardından 10 atm basınçta azot gazı altında 1950 °C'de 6 saat boyunca sinterlenmiştir. Dikdörtgen şeklinde (3x2x20 mm) hazırlanan numuneler (6 şar numune) eğilme mukavemeti testine tabi tutulmuştur. Çekirdek ilaveli ve çekirdek ilavesiz olan şerit döküm numuneleri hazırlanıp kıyaslanmıştır. Döküm kuruması için kamaraya konular.  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  ve  $\text{SiO}_2$ 'nin sinter katkısı çubuğumsu  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  çekirdeklerinin ilave ile  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  tanelerinin tekyönlü büyümeler sağlanmıştır. Hazırlanan  $\text{Si}_3\text{N}_4$  şeritleri 1950 °C'de 10 atm basınçta 6 saat süresince sinterlenmiştir. Çekirdek ilaveli ve çekirdek ilavesiz  $\text{Si}_3\text{N}_4$  şeritler kıyaslandığında çekirdek ilavesi ile anizotropik mikroyapı ve anizotropik özellikler elde edilmiştir [126] .

Kondo ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada  $\alpha$  ve  $\beta$  fazındaki  $\text{Si}_3\text{N}_4$  tozlarının sinterlenebilirliği araştırılmıştır. Katkı malzemesi olarak  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  veya  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-MgAl}_2\text{O}_4$  seçilmiştir. Sinterleme sıcaklığı 1600 °C'nin altında tutulmuştur. Deneysel

çalışmalarda 3 tip silisyum nitrür tozu kullanılmıştır.  $\alpha$ 'ca zengin toz (SN-9FWS Denka K.K., Tokyo,  $\beta$ 'ca zengin toz (NP-500, Denka K.K.) ve düşük maliyetli dolgu tozu (Denka K.K.) kullanılmıştır. Yapılan deneysel çalışmada ağırlıkça % 5  $Y_2O_3$  ve ağırlıkça % 3  $Al_2O_3$  veya ağırlıkça % 5  $Y_2O_3$  ve ağırlıkça % 5  $MgAl_2O_4$  kullanılmıştır. Karışım  $\phi$  15x 4 mm disk veya 55x40x7 mm plakalar halinde soğuk izostatik preste 100 MPa'da preslenmiştir. Sinterleme işlemi 1550 °C ve 1600 °C'de atmosferik basınç altında (~0,1 MPa) azot gazında 8 saat boyunca sinterlenmiştir. Yapılan çalışmada  $\beta$  fazlı silisyum nitrür tozları  $\alpha$  tozlarına göre daha düşük sıcaklıklarda (~1600 °C) sinterlenebilir olduğu gözlemlenmiştir [127].

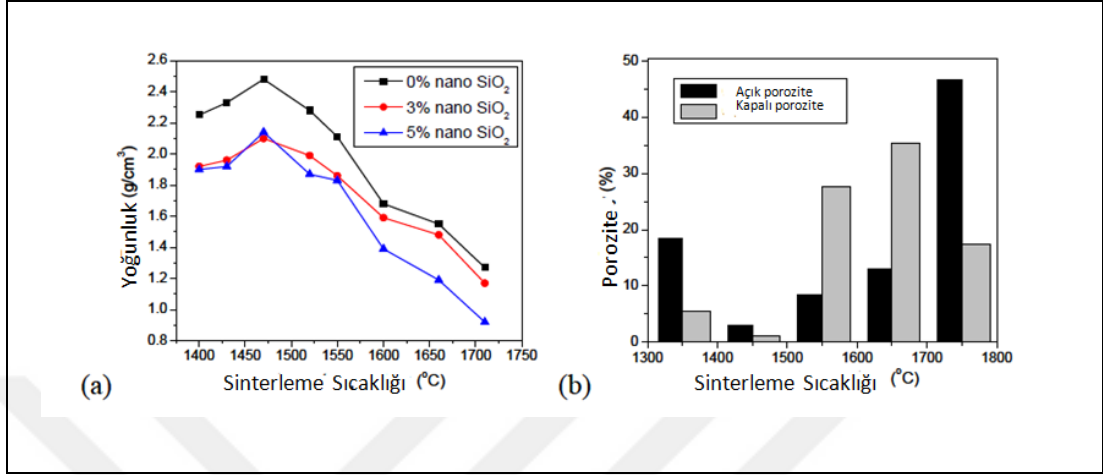
Zhang ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada hammadde olarak düşük maliyetli  $Si_3N_4$  tozu (Shenhai Nitride Company, Nantong, China) kullanılmıştır. Ortalama tane boyutu 0,42  $\mu m$ , yüzey alanı 11  $m^2/g$ 'dır.  $Si_3N_4$  tozundaki safsızlıkların belirlenmesi amacıyla XRF (X Işını Floresans) analizi (PW 2404 Philips, Netherlands) yapılmıştır. Yapılan deneysel çalışmada iki yöntem ile karışım hazırlanmıştır. Birinci yöntemde  $Si_3N_4$  tozu deiyonize su içerisinde disperse edilerek hacimce %10'luk çözelti elde edilmiştir.  $HNO_3$  (Analytical, Shanghai Chemical Reagent Corp., China) ilavesi ile pH yaklaşık olarak 5 olarak ayarlanmıştır. Daha sonra süspansiyon 6 saat boyunca filtreleme işlemine tabi tutulmak suretiyle sudan arındırılmıştır. Filtrasyon işleminden sonra hacimce %10'luk deiyonize su kullanılarak  $NH_3.H_2O$  (Analytical, Shanghai Chemical Reagent Corp., China) yardımıyla pH yaklaşık olarak 11 civarında tutulmuştur. Ardından 6 saat filtrasyon işlemi yapılmıştır. Elde edilen  $Si_3N_4$  keki deiyonize su ile pH yaklaşık olarak 7 civarında oluncaya kadar yıkanmıştır. Yıkama işleminden sonra kek kurutulup 200 mesh elekten geirilmifir. İkinci karışımda ise dispersan olarak poliamin, polietilenimin (PEI, Acros Organics, M.W. 50-60000), bağlayıcı ve plastikleştirici olarak polivinilalkol 1788 (Qidong Chemical Plant, China) ve gliserol (Analytical, Shanghai Chemical Reagent Corp., China) kullanılmıştır. Zeta potansiyel ölçümlerinde hacimce %0,01  $Si_3N_4$  ve 0,001 M KCl (Analytical, Puqiao Scientific and Technological Corporation, China) solüsyonları kullanılmıştır.  $Si_3N_4$  karışımları 30 cm/dak. hızla 500  $\mu m$  kalınlıkla dökülmüştür. Ham şeritler 40 mmx50 mm dikdörtgen şeklinde kesilmifir. Bağlayıcı giderme işlemi argon atmosferinde yapılmıştır. Numuneler 1800 °C'de 35 MPa'da azot ortamında 0,5 saat tutulmuştur. Laminasyon yapılan numuneler ayrıca

kıyaslanabilirlik açısından SPS ile de sinterlenmiştir. SPS'deki sıcaklık 1600 °C'de 30 MPa'da ve 3 dakikadır [67].

Kalemtaş ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada poroz  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  seramiklerinin üretimi için sinterleme katkısı olarak  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  (Stanford Mat.Corp.,USA) ve CaO (Reidel-de Haen, Germany) porozlaştırıcı olarak hacimce %10-20 olacak şekilde patates nişastası (Gunes Nisasta, Turkey) ilave edilmiştir. Deneysel çalışmalar esnasında hammadde olarak  $\alpha$  (Silzot HQ, Germany) ve  $\beta$  (Beijing Chanlian-Dacheng Trade Co., China) olmak üzere iki çeşit  $\text{Si}_3\text{N}_4$  kullanılmıştır.  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  tanelerinin kullanımı ile hazırlanan malzemenin porozite değeri ~% 57,0-58,4 arasında değişmişken,  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  tanelerinin kullanımı ile hazırlanan malzemenin porozite değeri % 42,6 dır. Eğilme mukavemetleri, kırılma tokluğu, Weibull modül değerlerinde önemli bir farklılık gözlenmemiştir. Deneysel çalışmada  $\text{Si}_3\text{N}_4$  tozu ve sinterleme katkısı ilave edilerek bilyalı öğütücüde 100 rpmde 1 saat boyunca deiyonize su içinde karıştırılmıştır. Toz karışımı kurutulduktan sonra patates nişastası ilave edilmiştir. LD-PE kavanoz içerisinde 1 saat boyunca nişasta ve toz karıştırılmıştır. PEG-1400 bağlayıcı olarak kullanılmıştır. Tozlar 150  $\mu\text{m}$ 'lik elekten elenmiştir. Numuneler tek eksenli kuru pres kullanılarak 50 mm x 3 mm boyutlarında olacak şekilde 60 MPa'da preslenmiştir. 1750 °C'de 5 saat süresince 10 °C/sa ısıtma ve soğutma hızıyla azot atmosferli grafit fırında (Thermal Technology, LLC) basınçsız sinterleme yapılmıştır. Yapılan sinterleme çalışmaları sonucunda CaO ve  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  sinter katkılarının ilavesi ile anizotropik tane büyümesine katkıda bulunmuş olup etkin bir şekilde  $\text{Si}_3\text{N}_4$  dönüşüm sıcaklığını düşürmektedir [128].

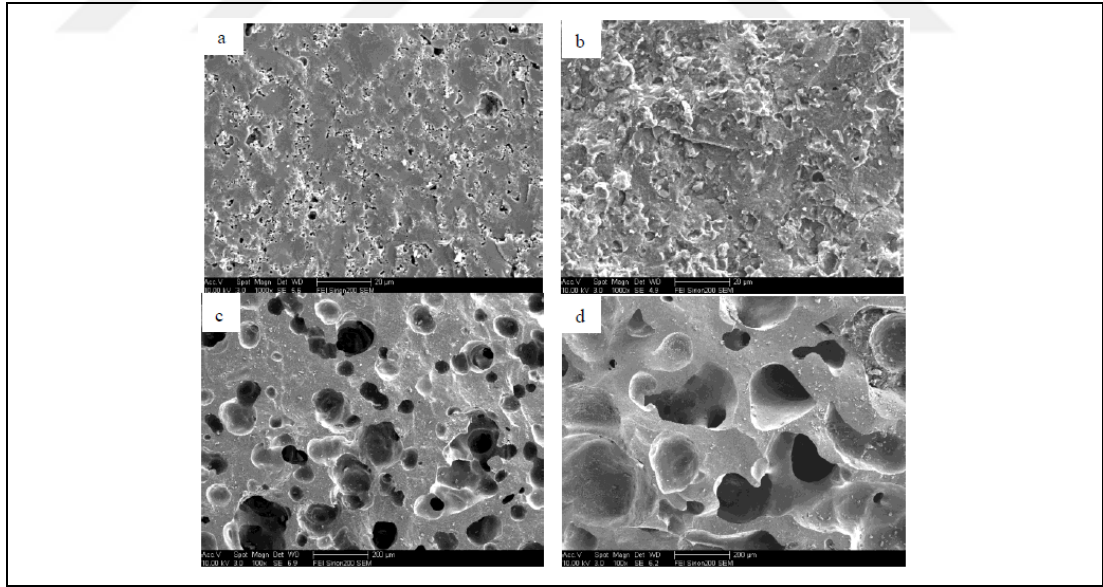
Li ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada  $\alpha$ 'ca zengin  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (%93 saflıkta ~1-2  $\mu\text{m}$  tane boyutunda), yüksek saflıkta ergimiş silika (~10  $\mu\text{m}$  tane boyutunda), nano  $\text{SiO}_2$  (~30-50  $\mu\text{m}$  tane boyutunda, % 99,9 saflıkta) hammaddeler kullanılmıştır. Sinterleme katkısı olarak  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (>%99,9 saflıkta ve ~0,2  $\mu\text{m}$  tane boyutunda) ve  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (>%99,9 saflıkta ve ~0,5  $\mu\text{m}$  tane boyutunda) kullanılmıştır. 50mm x50mm x10mm'lik preslenmiş numuneler gaz basınçlı fırında 1550°C, 1600°C ve 1710°C'de ortalama ısıtma hızı ~5°C/dakika ile 2 saat boyunca sinterlenmiştir. Sinterlenme işleminden sonra bulk yoğunluğun ölçülmesi amacıyla destile su içinde Arşimet yöntemi kullanılmıştır. Mukavemet ölçümü için 3 nokta eğme testi yapılmıştır. Mikroyapıyı belirlemek amacıyla kırık yüzeyden SEM analizi yapılmıştır. Nano  $\text{SiO}_2$

ilavesinin farklı sinterleme sıcaklıklarına etkisi incelendiğinde Şekil 4.1’de de görüldüğü üzere sıcaklığın 1400 °C ile 1750 °C derece arasında artmasına rağmen yoğunluğun belirgin bir şekilde azaldığı görülmüştür [129].



Şekil 4.1. Sinterleme sıcaklığının yoğunluk ve porozite üzerine etkisi

Sinterleme sıcaklığının mikroyapı üzerine etkisine bakıldığında (Şekil 4.2) sıcaklık artışı ile por hacminde artış gözlemlenmiştir [129].



Şekil 4.2. Farklı sıcaklıklarda sinterlenen numuneler a) 1350 °C b) 1450 °C c) 1550 °C d) 1650 °C [129]

Blugan ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada şerit döküm yöntemi ile silisyum nitrür seramik üretim yöntemi üzerine çalışılmıştır. Hazırlanan reçete içeriği solvent (etanol) bazlı olup, bağlayıcı olarak polivinil bütrol (Mowital B 30 H, Kuraray

Specialities Europe, Germany) ve plastikleştirici olarak polietilen glikol (PEG 300, Fluka Chemie GmbH, Switzerland) kullanılmıştır. Öğütme süresi, dispersiyon, solvent, plastikleştirici ve bağlayıcı miktarları incelenmiştir [68].

$\text{Si}_3\text{N}_4$  (tane boyutu 0,6–0,78  $\mu\text{m}$ , H.C.Starck, Germany) tozuna sinterleme katkısı olarak  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (tane boyutu 0,8  $\mu\text{m}$ , H.C. Starck, Germany) ve  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (tane boyutu 0,76  $\mu\text{m}$ , Alcoa, Germany) ilave edilmiştir.  $\text{Si}_3\text{N}_4$  tozuna ilaveten başlangıç tozu olarak TiN (tane boyutu 1,7  $\mu\text{m}$ , H.C. Starck, Germany) de eklenmiştir. Reçetede ki tozlar 125  $\mu\text{m}$ 'lik elekten elenmiştir, elendikten sonra hammaddede nem içirme ihtimaline karşın 150  $^\circ\text{C}$ 'de 12 saat boyunca kurutulmuştur. Öğütme işlemi Retsch marka PM 400 model öğütücüde gerçekleştirilmiştir. Öğütme esnasında 250 ml kapasiteli kavanozda, 10 mm çapındaki Y-TZP bilya kullanılmıştır. Her bir çalışmada kavanoza 100 g toz şarj edilmiştir. Yapılan bu çalışmada 3 farklı reçete denenmiştir. Denenen reçete Tablo 4.1'de verilmiştir [68].

Tablo 4.1. Hazırlanan reçeteler

	$\text{Si}_3\text{N}_4$ (g)	$\text{Y}_2\text{O}_3$ (g)	$\text{Al}_2\text{O}_3$ (g)	TiN (g)
$\text{Si}_3\text{N}_4$	92,59	4,63	2,78	0
$\text{Si}_3\text{N}_4$ + %15 TiN	78,70	3,94	2,36	15
$\text{Si}_3\text{N}_4$ + %30 TiN	64,81	3,24	1,95	30

Toz reçeteleri hazırlandıktan sonra solvent bazlı sisteme geçiş için birçok solvent, dispersan denenmiştir. Bunlar; balık yağı, dietanolamin, trietanolamin, Hypermer KD-2 ve KD-6 (polioksialkalinamin türevi, Uniqema, Belgium) ve Solsperse 20000, Solsperse 41000. Yapılan denemeler sonucunda Solsperse 2000 iyi sonuç vermiştir. 100 g toz için denenen reçetelere ait bilgiler Tablo 4.2'de verilmiştir.

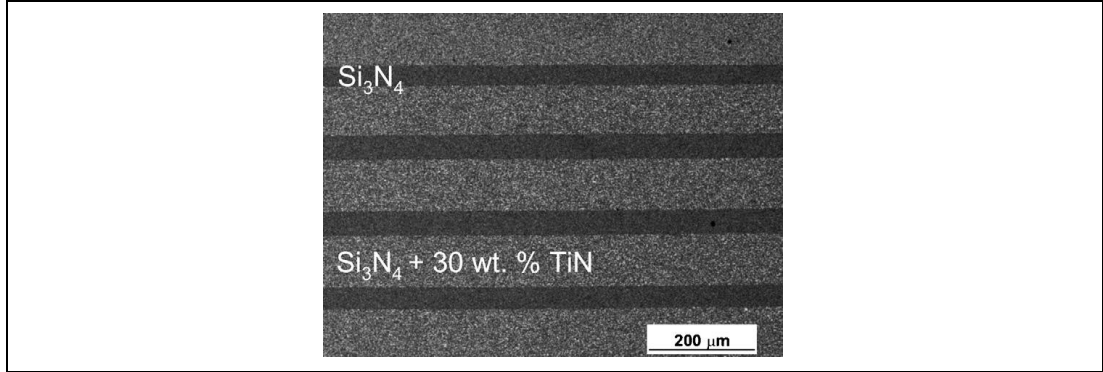
Tablo 4.2. Denenen reçeteler

	Etanol (g)	Solsperse 2000 (g)	PVB (g)	PEG (g)
$\text{Si}_3\text{N}_4$	72	3,9	13,5	13,5
$\text{Si}_3\text{N}_4$ + %15 TiN	65	3,9	12,4	12,4
$\text{Si}_3\text{N}_4$ + %30 TiN	55	3,9	12,0	12,0

Reçetelerden görüldüğü gibi TiN miktarının artışı ile solvent miktarında azaltma olmuştur. Hazırlanan kompozisyona ait şeritler sıcak pres yardımıyla preslenmiştir.



$\text{Si}_3\text{N}_4$  tabakasının ~45 mm kalınlığında ve  $\text{Si}_3\text{N}_4$ +%30 TiN tabakasının kalınlığı ~90 mm olup Şekil 4.3'te SEM görüntüsü verilmiştir [68].



Şekil 4.3. Sıcak preste preslenmiş olan kompozit numuneye ait SEM görüntüsü [68]

Arias'ın yapmış olduğu çalışmada  $\text{Si}_3\text{N}_4$  esaslı seramik ağırlıkça % 11,1  $\text{SiO}_2$  ve oksit bazlı sinterleme katkılarını da ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  ve  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) içerecek şekilde öğütüldükten sonra soğuk izostatik preste preslendikten sonra 1760 °C'de 4 saat boyunca azot atmosferinde sinterlenmiştir [130].

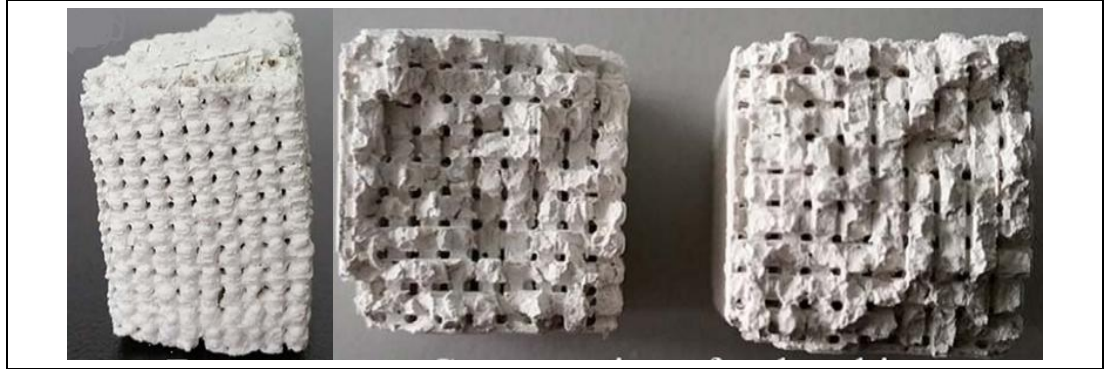
Zhang ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada  $\text{Si}_3\text{N}_4$  esaslı seramik numuneler şerit döküm yöntemiyle hazırlanıp lamine edildikten sonra bir grup numuneye sıcak presleme ve bir grup numuneye sprak plazma sinterleme işlemleri yapılmıştır.  $\text{Si}_3\text{N}_4$  tozları sulu ortamdaki dispersiyon özelliğinin geliştirilmesi için kimyasal işlem görmüştür. Yüzey işleminden sonra zeta potansiyelinde azalma olmuştur. Reolojik ölçümlerde hacimce % 40 oranında  $\text{Si}_3\text{N}_4$  içeren sliplerin sinter katkıları ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) ilavesi ile iyi şekilde dağıldığı gözlemlenmiştir. 30 cm/min hızla şerit döküm yapıldıktan sonra elde edilen şeritlerin her iki yüzeyi de pürüzsüz ve homojendir. Elde edilen şeritler (40 mmx50 mm) kesildikten sonra grafit kalıp içinde üst üste dizilmiştir. Bağlayıcı giderme işlemi argon atmosferinde yapılmıştır. Sıcak presleme için 1800 °C'de 35 MPa ve azot atmosferi altında yarım saat işlem görmüştür. SPS işlemi ise 1600 °C'de, 30 MPa ve 3 dakikadır. Her iki yonteme ait çıkan numuneler kıyaslanmıştır (Tablo 4.3) [67].

Tablo 4.3.  $\text{Si}_3\text{N}_4$  numunelerin mekanik özellikleri [67]

Sinter metodu	Mukavemet (MPa)	Tokluk ( $\text{MPa m}^{1/2}$ )	Yoğunluk (%)	Açık porozite (%)
HP	725± 26	7,6±0,4	3,18	0,28
SPS	650± 23	8,1±0,3	3,15	0,22

Her iki yöntemde de istenilen yoğunluk değeri ve homojen yapı elde edilmiştir. HP ile elde edilen yoğunluk yüksek olmasına rağmen, tokluk değeri SPS yöntemine göre üretilen numuneye göre daha düşüktür [67].

Ma ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada 3D printer tekniği ile  $\text{Si}_3\text{N}_4$  esaslı poroz yapıda malzeme üretimi üzerine çalışılmıştır. 3D printer ile şekillendirme yapıldıktan sonra vakumla filtrasyon ve oksidasyon sinterleme yapılmıştır. % 10 talk katkı içeren  $\text{Si}_3\text{N}_4$  esaslı poroz yapıda malzemeler hava atmosferinde 1250 °C'de 2 saat boyunca sinterlenmiştir. Elde edilen numunelerde (Şekil 4.4) küçük deformasyonlar gözlemlenmiştir. Bunun yanı sıra uniform mikroyapı, % 4,1'lik düşük lineer küçülme, % 58,2 oranında açık porozite ve 6,4 MPa basma dayanımı elde edilmiştir olup biyomalzeme olarak umut vaad etmektedir [131].



Şekil 4.4. 3D printer ile üretilen  $\text{Si}_3\text{N}_4$  numuneler (a) önden görünümü (b) kesitten [131].

Hnatko ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada biyomalzeme olarak kullanılmak amaçlı  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiO}_2$  esaslı poroz seramik malzeme geliştirilmiştir. Farklı miktarda irmik (% 5, % 10 ve % 20) kullanılarak porozite elde edilmiştir.  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiO}_2$  ve irmik farklı oranlardaki reçeteye göre 24 saat boyunca izopropanol içinde  $\text{Si}_3\text{N}_4$  bilya ile plastik kap içerisinde karıştırılmıştır. Ardından kurutma, polivinil alkol ilavesi



yapılmıştır. Presleme işlemi önce tek eksenli preste 100 MPa'da daha sonra ise 250 MPa'da izostatik preste preslenmiştir. İrmğin bünyeden uzaklaştırılması için 250 °C'de 5 saat ısıtılma işlemi tabii tutulmuştur. Ardından 600 °C'de 5 saat hava atmosferinde sinterlenmiştir. İrmğin tamamen uzaklaşmasından sonra hava atmosferinde 1360 °C'de 3 saat 10 °C/dak hızla sinterleme işlemi yapılmıştır. Yapılan testler sonucunda % 20 irmik içeren gruptaki numunelerin mekanik değerinin (basma dayanımı 350 MPa, yoğunluk 2,17 g/cm<sup>3</sup>) kemiğe oldukça benzer olduğu görülmüştür [132].

Kevin Plucknett'in yapmış olduğu çalışma sinter ilavesi ile hava atmosferinde poroz silisyum nitrid eldesi üzerinedir. 1500 °C ve 1700 °C sıcaklıklarda hava atmosferinde sinterlenmiştir. Sinterleme sırasında  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> toz yatağının kullanımı ile önemli ölçüde oksidasyon sorunu önlenmiştir. Hazırlanmış olan numuneler koruyucu  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> toz yatağında sinterlenmiş olup teorik yoğunluk % 89'lar civarında olduğu saptanmıştır. Bu değer aynı kompozisyonda hazırlanmış olan numunenin azot kontrollü atmosferde (~%70 teorik yoğunluk) sinterlenmiş haline göre epeyce yüksektir. Artan yoğunluk  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> tanelerinin ince bir SiO<sub>2</sub> tabakası oluşturmasının pasif oksidasyon yaratmasından kaynaklanmış olabileceği düşünülmüştür. Bu durum da düşük sıcaklıkta vizkoz akış yoğunlaşmasına katkıda bulunmaktadır. SiO<sub>2</sub> fazı nihai faz birleşimini etkilemektedir. 1550 °C civarının yukarılarındaki sıcaklıklarda  $\alpha$ 'dan  $\beta$ 'ya dönüşüm sırasında Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O açığa çıkmaktadır. Bunun zıttı olarak azotla sinterlendiğinde Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O fazı ortaya çıkmamaktadır [51].

Park ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada monolitik Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ve Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-SiC nanokompozit malzemelerin Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'ün sinter katkısı olarak kullanılışı malzemelerin üretimi ve oksidasyon davranışlarının incelenmesi üzerine çalışılmıştır. Numunelerin sinterlenmesi hava atmosferinde 1200 °C ile 1500 °C arasında 200 saate kadar süreyle yapılmıştır. Oluşan fazlar benzer olup Yb<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub> ve SiO<sub>2</sub> elde edilmiştir. Buna karşın Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-SiC nanokompozit malzemelerin mukavemet değeri monolitik Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>malzemeye göre oldukça yüksektir [133].

## 5. MALZEME VE YÖNTEM

Bu tez çalışması TÜBİTAK UIDB, İkili İş Birliği kapsamındaki 113M580 no'lu proje tarafından desteklenmiş olup, Bilimsel amaçlı bir AR-GE proje çalışmasıdır. Çalışmanın amacı, biyomalzeme uygulamalarında kullanılmak üzere insan kemiğine benzer bir morfolojiye sahip ve tanımlanmış porozite içeren seramik kompozit biyomalzeme geliştirilmesidir.

Bu kapsamda yapılan testlerin iş akışı ve uyulacak standartlar detaylı bir şekilde aşağıda verilmiştir.

$Si_3N_4$  esaslı şerit döküm malzemenin geliştirilmesine ait çalışmalar, hammadde karakterizasyon analizleri, reçetelere ait termal davranışların incelenmesi amacıyla DTA/TGA (Diferansiyel Termal Analiz/Termal Gravimetrik Analiz) ölçümleri, mekanik testler kapsamında 3 nokta eğme testi, sinter sonrası malzemelere ait SEM (Taramalı Elektron Mikroskopu) ve XRD (X Işınları Difraksiyonu) analizleri TÜBİTAK MAM Malzeme Enstitüsü'ne ait laboratuvarlarda gerçekleştirilmiştir.

Nihai reçeteye ait olan şerit döküm numunenin hidroksiapatit kaplaması ve 3D porozimetre cihazı ile porozite miktarı tayini yapılmış olan testler Slovak Bilimler Akademisi'ne bağlı İnorganik Kimya Bölümü'ne ait laboratuvarlarda gerçekleştirilmiştir. Hidroksiapatit kaplanmış ve hidroksiapatit kaplanmamış nihai reçeteye ait numunenin biyolojik testleri Slovakya'nın Bratislava şehrinde bulunan Slovak Bilimler Akademisi bünyesindeki Biyoloji Enstitüsü, ve Comenius Üniversitesi'ne bağlı Tıp Fakültesine ait Medikal Biyoloji ve Klinik Genetik Enstitüsü'nde gerçekleştirilmiştir. Bu tez kapsamında yapılan çalışmalar aşağıdaki gibi gerçekleştirilmiştir.

1. Mikroskopik yöntemler (SEM, EDS (Enerji Dağılım Spektrometresi), görüntü analizi) ile mikroyapının değerlendirilmesi. Por boyut dağılımının ölçülmesi, Termal analiz (DTA, TGA)
2. Şerit döküm yöntemiyle fonksiyonel derecelenmiş malzeme üretimi

3. Deneysel malzemelerin mekanik özelliklerinin değerlendirilmesi. Malzemenin özelliğine uygun olarak 3 nokta eğme testi yapılması
4. 3D porozimetre ölçümleri
5. İnfiltrasyon yöntemi ile hidroksiapatit kaplama yapılması
6. Biyolojik testler, nihai ürüne biyolojik testler (yapay vücut sıvısı ile *in vitro* testleri) ve nihai malzemenin biyolojik özellikleri karakterize edilmesi,

Bu kapsamda yapılan testlerin iş akışı ve uyulacak standartlar detaylı bir şekilde aşağıda verilmiştir.

- Yapay vücut sıvısı(SBF, Simulated Body Fluid) içinde biyobozunma davranışının belirlenmesi [134]
- *In vitro* olarak biyolojik değerlendirme kapsamında ISO 10993-5'e göre sitotoksitite (cytocompatibility) testi yapılmıştır.

Biyolojik testler sırasında literatüre göre genel olarak dikkate alınan ve bu projedeki testler sırasında da kullanılacak olan standartlar aşağıdaki gibidir.

- ISO 10993-5:2009, Biological Evaluation of Medical Devices, Tests for *in vitro* Cytotoxicity) [135]
- ISO 10993-14 (Biological Evaluation of Medical Devices - Part 14: Identification and Quantification of Degradation Products from Ceramics - First Edition, 2001.11.15) [136]
- ASTM F 1185 (Standard Specification for Composition of Hydroxylapatite for Surgical Implants, 2003.04.10) [137]
- ASTM F 2883 (Standard Guide for Characterization of Ceramic and Mineral Based Scaffolds used for Tissue-Engineered Medical Products (TEMPs) and as Device for Surgical Implant Applications) [138]

Bütün sonuçlar değerlendirilerek, optimum Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> biyoseramik üretim prosedürünün optimize edilmesi amaçlanmıştır.

## 5.1. Malzeme ve Metod

### 5.1.1. Malzeme

Deneysel çalışmalarda ana hammadde olarak UBE marka  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> olmakla birlikte sinterleme katkıları olarak SkySpring firmasına ait Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tozları kullanılmıştır. Toz hammaddelere çeşitli analizler (XRD, SEM, tane boyutu, vs.) uygulanarak karakterizasyon yapılmıştır. Çözücü ortam olarak Merck KGaA (Almanya) marka CAS-No: 78-93-3 olan metil etil keton (MEK) ve Merck KGaA (Almanya) marka CAS-No: 64-17-5 olan etilalkol (EtOH) kullanılmıştır. Süspansiyon hazırlama işleminde ise solvent bazlı bağlayıcı olarak Chang Chun Petrochemical Co., Ltd. (Taiwan) marka olan polivinil bütral (PVB), dispersan olarak Eczacıbaşı'ndan (Türkiye) temin edilen sodyum tripoli fosfat (STPP), plastikleştirici olarak ise, Plastifay Kimya Endüstrisi A.Ş.'den (Türkiye) temin edilen dibitül ftalat (DBF) ve Merck KGaA (Almanya) marka CAS-No: 25322-68-3 olan polietilen glikol (PEG400) kullanılmıştır.

### 5.1.2. Hammadde ve şerit döküm numunelerine yapılan test ve analizler

Deneysel çalışmalarda kullanılacak olan hammaddeler için temel malzeme karakterizasyonu analizleri (tane boyut analizi, XRD, XRF, SEM, DTA/TGA, BET vb.) yapılmıştır.

#### 5.1.2.1. XRD ve XRF analizi

Hammadde faz analizi için X-ışını difraksiyonu (XRD) analizi (Şekil 5.1 a'daki Shimadzu XRD 6000 cihazında), sinter sonrası elde edilen numunelere Rietveld XRD analizi (Şekil 5.1 b'deki Panalytical XRD cihazında) yapılmıştır. X ışını cihazı ile kısa dalga boyuna sahip x-ışınları, test edilerek numunenin üzerine gönderilir. Işın demetleri maddenin üç boyutlu kristal kafeslerinden difraksiyona uğrar. Her mineralin kristal yapısının değişik difraksiyonlar vermesi sonucunda test edilen malzemenin hangi minerolojik yapıya sahip olduğu ortaya çıkar [139].

Hammaddeye ait element içeriklerini belirlemek için kalitatif, yarı kantitatif-standartsız ve tam kantitatif olarak belirleme yapabilen Philips PW2404 marka Şekil 5.1c'deki X-Işını Floresan Spektrometresi (XRF) kullanılmıştır. X- ışını Floresan

(XRF) spektroskopisi maddelerin element bileşimini belirlemede kullanılan önemli yöntemlerden biridir. XRF çalışma prensibi; eğer atom X ışınları gibi yüksek enerjili bir radyasyonla uyarılırsa, bu yüksek enerji girişi yakın yörüngelerdeki elektronları daha yüksek enerji düzeyine çıkarır. Uyarılan elektronlar ilk enerji düzeylerine döndüklerinde kazanmış oldukları fazla enerjiyi X-ışını şeklinde geri verir. Bu ikincil X-ışınları yayımına floresan ışımaya adı verilir. Elementlerin verdiği bu ışımaların dalga boyu her element için farklı ve ayırıcıdır. Işımanın dalga boyunun saptanmasıyla elementin cinsi (nitel), saptanan bu ışının yoğunluğunun ölçülmesiyle element konstrasyonu (nicel) belirlenmektedir [139].



Şekil 5.1. a) Shimadzu XRD-6000 X-ışınları difaktrometre cihazı b) Panalytical Ritveld XRD cihazı c) Philips PW 2404 cihazı

### 5.1.2.2. SEM analizleri

Elektron mikroskobu, en temel özelliğiyle örneği aydınlatmada hızlandırılmış elektron demeti kullanan mikroskop türüdür. Elektronların oluşturduğu ışın demetinin dalga boyu ışık mikroskobunda kullanılan görünür ışınların dalga

boyundan 100.000 kat daha küçük olabilir; o nedenle elektron mikroskobunun çözünürlüğü tüm ışık mikroskobu türlerinin çözünürlüğünden çok daha fazladır [140].

Toz hammaddelerin ve şeritlerin tane yapıları, mikroyapı incelemeleri ve tane boyutları JEOL JSM 6335F model (Şekil 5.2.) Taramalı Elektron Mikroskop (SEM) cihazında incelenmiştir.



Şekil 5.2. JEOL JSM 6335F model Taramalı Elektron Mikroskop (SEM)

#### 5.1.1.1. Tane boyut analizi

Tane boyutu analizi Malvern marka Zetasizer Nano ZS 3600 (Şekil 5.3.) cihazında yapılmıştır. Bu cihaz DLS (Dynamic Light Scattering) tekniğiyle ölçüm yapmaktadır. Dynamic Light Scattering (Photon Correlation Spectroscopy/Quasi Elastic Light Scattering) Brownian hareketini ölçer ve bunu boyut ile ilişkilendirilir.



Şekil 5.3. Malvern-Nano ZS 3600 tane boyut analizi cihazı

### 5.1.2.3. Yüzey alanı (BET) analizi

Toz hammaddelere ait yüzey alanı ölçümleri Quantachrome Nova 4000e model (Şekil 5.4.) yüzey alan cihazında yapılmıştır.



Şekil 5.4. Quantachrome Nova 4000e model yüzey alan cihazı

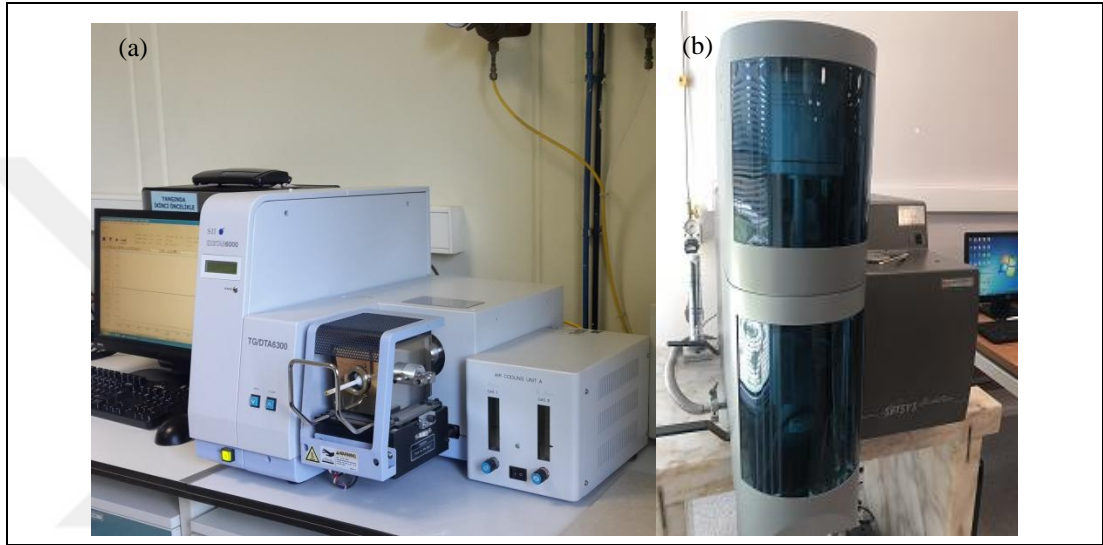
### 5.1.2.4. Termal analiz

Süspansiyon hammaddelerinin sıcaklık karşısındaki davranışını gözlemlemek amacıyla DTA/TGA analizi uygulanmıştır. Bu analiz ile hazırlanan lamine edilmiş şerit numunelerin bağlayıcı giderme ve sinterleme gibi ısıl işlem koşulları düzenlenmiştir. Analizler SEIKO marka ExStar 6300ve SETERAM marka SETSYS Evolution model(Şekil 5.5) cihazında açık atmosferde, numuneye uygulanan ısıtma hızı koşullarına paralel olarak yapılmıştır.

Diferansiyel termal analizi (DTA); bir maddenin düzgün ısıtılması veya soğutulması sırasında, yapıda kimyasal veya fiziksel değişimler sonucu meydana gelen ısı alışverişini, reaksiyon sıcaklığını ve reaksiyon türünü verir. Bir reaksiyon ısı veriyorsa ekzotermik, ısı alıyorsa endotermik reaksiyon olarak adlandırılır. DTA yöntemi ile katı ve sıvı bir numunenin ısıtılması yahut soğutulması sırasında enerjideki bir değişmeyi içeren prosesler ile tüm reaksiyonlar incelenebilmektedir.

Termogravimetrik analizi (TGA), numunenin kütledeki değişmeyi sıcaklığın fonksiyonu olarak kaydeden bir tekniktir. TGA ile ısıtma veya soğutma periyodunda,

buharlaşma, sublimasyon, ayrışma, oksidasyon, redüksiyon ve gazların absorpsiyon ve desorpsiyonu sonucu oluşan kütle değişimi ölçölmektedir. Ağırlık kaybı, bir karışım içinde mevcut mineral cinsini ve miktarını tahmin etmede kullanılabilir. TGA-DTA analizleri; bağlayıcı giderme işlemi sırasındaki diferansiyel termal reaksiyonları ve ağırlık değişimleri incelemek için açık atmosfer/argon gazı altında 1000 °C’de yapılmıştır. 35-1000 °C sıcaklık aralığındaki ağırlık kayıpları Bölüm 6’da verilmiştir.



şekil 5.5. a) SEIKO marka ExStar 6300 b) SETARAM SETSYS Evolution

## 5.2. Süspansiyon Optimizasyonu İçin Yapılan Test ve Analizler

Deneysel çalışmalar kapsamında su bazlı şerit döküm süspansiyonun optimizasyonu için pH değerleri, dispersan oranları, bağlayıcı ve plastikleştirici miktarları ve süspansiyon viskoziteleri belirlenmiştir. Bu amaçla yapılan test ve analizler aşağıda verilmiştir.

### 5.2.1. Öğütme işlemi

şerit döküm süspansiyonu için hazırlanan karışımlarda yer alan tozların ve katkı maddelerinin homojen bir şekilde dağıtılması için Glen Mills Inc. marka bilyalı değirmen (şekil 5.6.) kullanılmıştır.

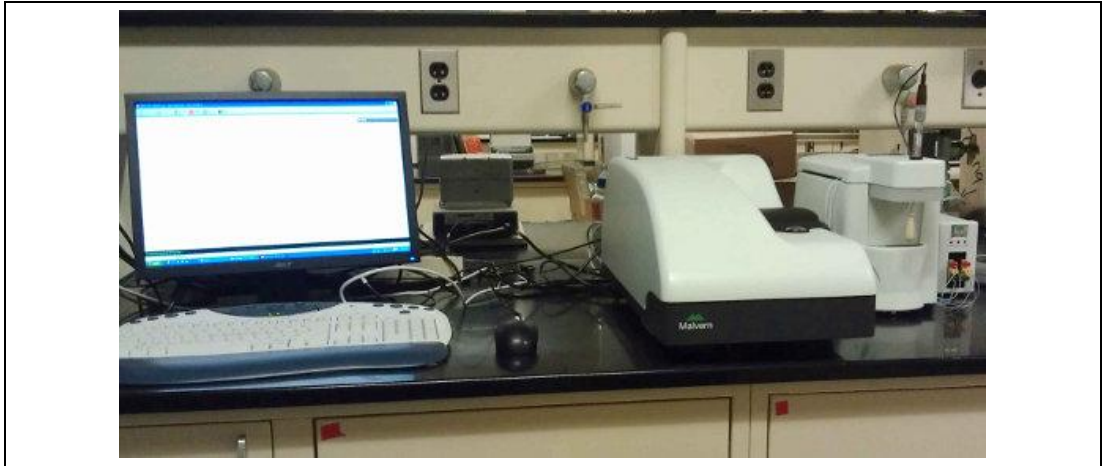




Şekil 5.6. Glen Mills Inc. marka bilyalı değirmen

### 5.2.2. Zeta potansiyel ölçümü

Hazırlanan şerit döküm süspansiyonlarında kullanılan dispersan miktarının süspansiyon üzerindeki etkisini ve homojen dağılım için partiküllerin askıda kaldığı zeta potansiyel ve pH değerini belirlemek için Malvern (Zetasizer Nano ZS) markalı zeta potansiyel ölçüm cihazı (Şekil 5.7) kullanılmıştır.



Şekil 5.7. Malvern (Zetasizer Nano ZS) Zeta potansiyel cihazı

### 5.2.3. Viskozite ölçümleri

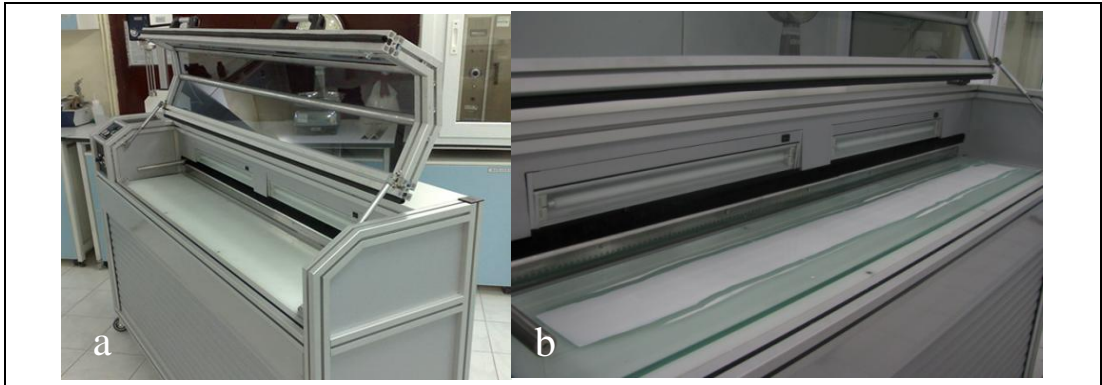
Şerit döküm süspansiyonlarının reolojik davranışlarını karakterize etmek için Brookfield marka DVIII ULTRA model (Şekil 5.8) reometre cihazı kullanılmıştır. Viskozite ölçümleri ile süspansiyonun optimum karıştırma süresi, dispersan miktarı tayini ve bağlayıcı plastikleştirici oranı belirlenmiştir.



Şekil 5.8. Brookfield DVIII ULTRA marka reometre cihazı

### 5.3. Şerit Döküm Sistemi

Şerit döküm prosesi MSE marka TC-0901AL model (Şekil 5.9) şerit döküm cihazında yapılmıştır.



Şekil 5.9. a) Şerit döküm cihazı ve b) örnek bir döküm uygulaması

Şerit döküm (doctor blade) yöntemi seramik toz, bağlayıcı, plastikleştirici, dağıtıcı, çözücü ve köpük giderici gibi bileşenlerden oluşmaktadır. İlk önce seramik tozu, çözücü, dağıtıcı ve yüzey ıslatıcı maddelerle birlikte belirlenen süre boyunca karıştırılarak bir çamur elde edilir. Daha sonraki karıştırma ve homojenleştirme

aşamasında plastisiteyi arttırıcı katkı maddeleri ve bağlayıcı malzeme ilave edilerek belirlenen süre boyunca karıştırma işlemi yapılmaktadır. Karıştırma işlemi sonunda şerit döküm çamuru süzülür, süzildükten sonra döküm işlemi gerçekleştirilir.

Kurutma işleminden sonra, şerit ya makaraya sarılır veya kullanım amacına uygun boyutlarda kesilir.

#### **5.4. Soğuk İzostatik Presleme**

Presleme işlemi Quintus Tecknologies marka (Şekil 5.10) soğuk izostatik pres cihazında yapılmıştır.



Şekil 5.10. Soğuk izostatik presleme cihazı

#### **5.5. Bağlayıcı Giderme İşlemi**

Lamine edilmiş şeritlerden oluşan numuneler preslendikten sonra görülen Protherm fırında (Şekil 5.11) 1000 °C'de 1 saat süreyle bağlayıcı giderme işlemine tabi tutulmuştur.



Şekil 5.11. Bağlayıcı gidermede kullanılan Protherm marka fırın

## 5.6. Sinterleme

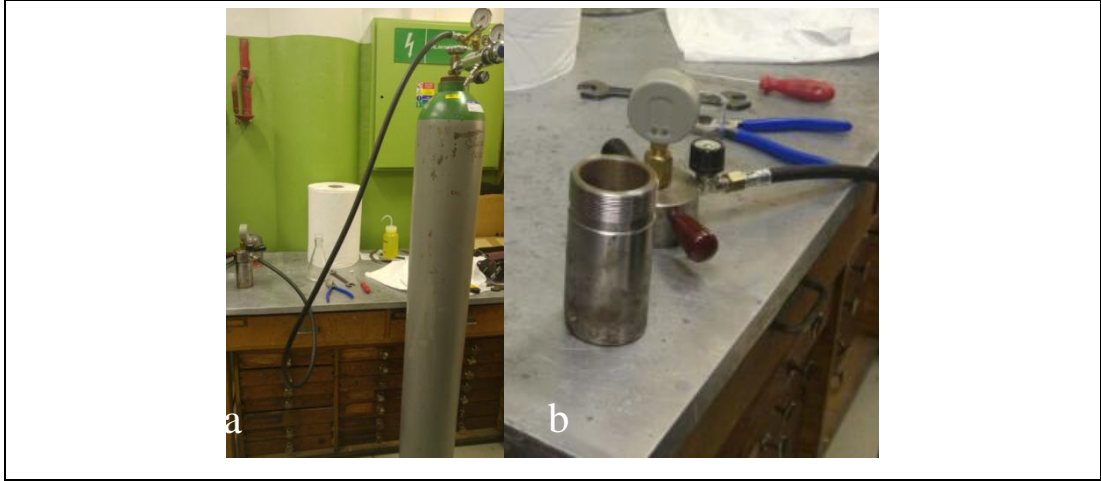
Bağlayıcı giderme işlemi sonrasında sinterleme işlemi gerçekleştirilmiş olup sinterleme Nabertherm marka tüp fırında (Şekil 5.12) yapılmıştır.



Şekil 5.12. Nabertherm marka RHTM 120-300/18 model tüp fırın

## 5.7. Hidroksiapatit Kaplama

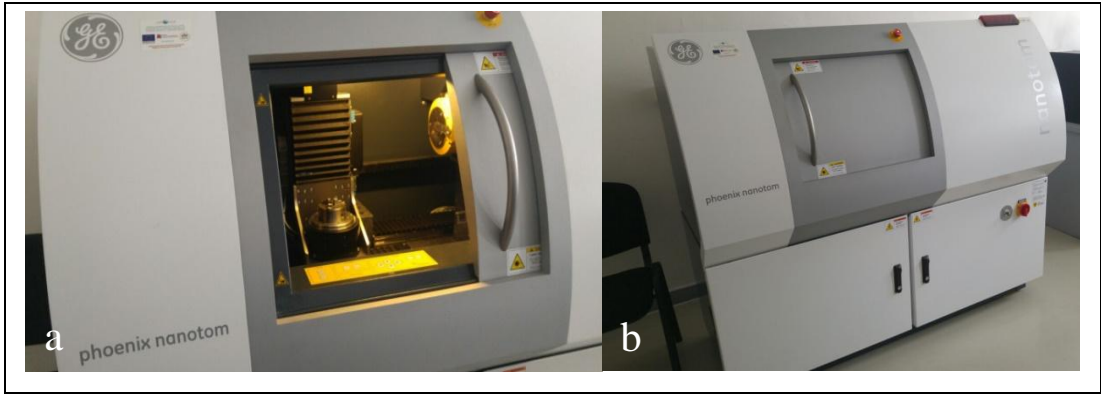
HAp kaplama işlemi nihai reçeteye uygulanmış olup kaplama işlemi Slovak Bilimler Akademisi İnorganik Kimya Enstitüsü'ne ait laboratuvarlarda gerçekleştirilmiştir. İnfiltrasyon yöntemi ile sol-gel kaplama ekipmanı Şekil 5.13'te verilmiştir.



Şekil 5.13. İnfiltasyon Yöntemi ile Hap kaplama ekipmanı a) bütün b) detay görünümü

### 5.8. 3D Porozimetre Ölçümü

Üç boyutlu porozimetre ölçümü nihai reçeteye uygulanmış olup işlemi Slovak Bilimler Akademisi İnorganik Kimya Enstitüsü'ne ait laboratuvarlarda gerçekleştirilmiştir. 3D X-ışını mikrotomografi ölçümleri GE Phoenix Nanotom marka cihazda (Şekil 5.14) yapılmıştır. Kullanılan cihazana ait teknik özellik bilgileri Tablo 5.1'de verilmiştir.



Şekil 5.14. 3D porozimetre cihazı a) iç kısmının görünümü b) genel görünümü

Tablo 5.1. 3D X-ışını mikrotomografi cihazı teknik özellikleri

Maksimum voltaj/güç	180 kV/20W
Filaman tipi	Tungsten
Piksel	3,072x2,400
Piksel boyutu	100 µm
Maksimum numune boyutu	240mm Ø x 250 mm yüksekliğinde
Maksimum numune çapı	<1mm - 240 mm
Minumum boşluk boyutu	300 nm

3D (üç boyutlu) mikrotomografi tekniği güçlü bir tahribatsız muayene tekniği olup; malzemenin iç yapısının karakteristiği hakkında boyut, şekil, iç kusurlar ve yoğunluk hakkında bilgi verir [141].

Çoğu geleneksel mikroyapı karakterizasyon metodunda (civalı porozimetre (MIP), taramalı elektron mikroskobu (SEM) gibi) sadece porozitenin geneli hakkında ve minimum por boyutu, 2 boyutlu görüntüleme yapılabilen olup 3 boyutlu gerçek boyut ve düzlemsel (konumsal) bilgi vermemektedir. X-ışını bilgisayarlı mikrotomografi cihazları ile 3D görüntüleme ve boşluk hacim dağılımını herhangi bir ön kurutma işlemi olmaksızın yapma imkanı sağlamaktadır [142].

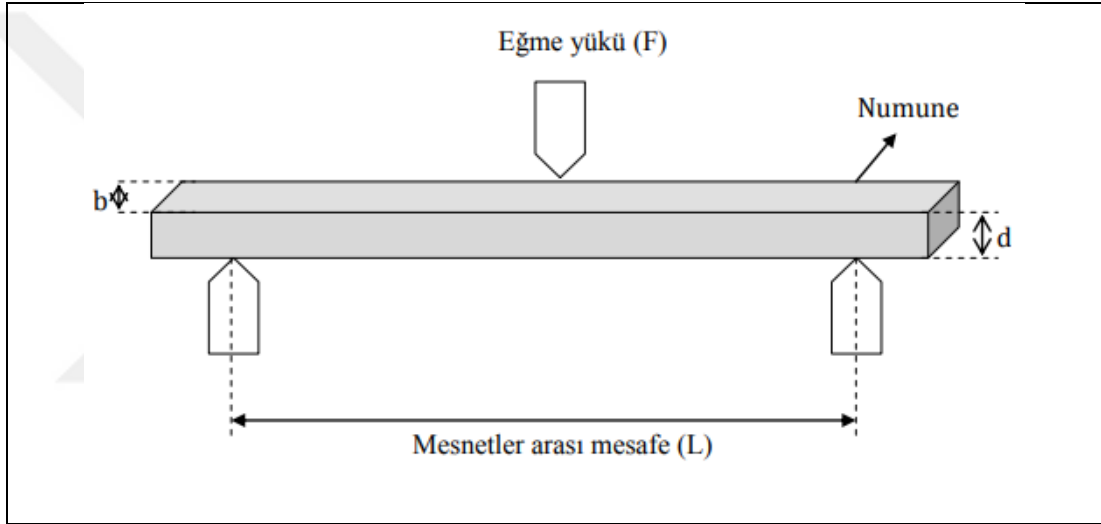
### 5.9. Üç Nokta Eğme Testinin Yapılması

3 nokta eğme testi TÜBİTAK MAM Malzeme Enstitüsü'nde bulunan Zwick Z250 Universal test cihazında yapılmıştır (Şekil 5.15). Deneyde; dörtgen kesitli numune 50x15x5 mm ebatlarında kesilmiş, mesnetler arası mesafe 25 mm ve test hızı 0,5mm/dk olarak seçilmiştir. Deney düzeneğine ait şematik görüntü Şekil 5.16'da verilmiştir. Üç nokta eğme testi için BS EN 843-1 standardı kullanılmıştır.





Şekil 5.15. Üç nokta eğme test cihazı



Şekil 5.16. 3 nokta eğme mukavemeti deney düzeneği.

Eğme mukavemetinin hesaplanmasında Denklem (5.1)'de kullanılmıştır. Denklemden kullanılan harflerin anlamları aşağıda verilmiştir;

$$\sigma = \frac{3FL}{2bd^2} \quad (5.1)$$

$\sigma$  : Eğme mukavemeti (N/mm<sup>2</sup>)

F : Kırma yükü (N)

L : Numunenin uzunluğu (mm)

b : Numunenin genişliği (mm)

d : Numunenin kalınlığı (mm)

## 5.10. Biyolojik Testler

Çalışmalar kapsamında Slovakya'nın Košice şehrinde bulunan doku bankasından kondil femur temin edilmiştir. Elde edilen kemik ışık mikroskobu, taramalı elektron mikroskobu ve X-ışını mikrotomografi ile incelenmiştir. Ardından yapay vücut sıvısı (SBF) içerisinde test edilmiştir. Biyoseramik malzemelerin hücreler üzerine toksik etkilerinin belirlenmesi amacıyla 3-[4,5-Dimethylthiazole-2-yl]-2,5-diphenyltetrazolium bromide (Thiazolyl blue) (MTT) ve Lactatedehydrogenase (LDH) testleri gerçekleştirilmiştir.

Hücrelerin proliferasyon aktivitelerini belirlemede MTT testi ve ölü hücre oranlarını belirlemede de LDH testi kullanılmıştır.

Sitotoksikite moleküler olaylar sonucu çeşitli makromoleküllerin sentezlenmesinin engellenmesi ve buna bağlı olarak hücrenin fonksiyonlarında ve yapısında belirgin hasarlar meydana gelmesi olarak tanımlanabilmektedir. Sitotoksikite testlerinde hücre kültürleri kullanılarak olası toksikolojik reaksiyonlar *invitro* olarak değerlendirilmektedir. Sitotoksikite testleri;

- Hücre canlılığı ve ölümü
- Hücre membranı
- Hücre organelleri
- Protein veya DNA sentezi
- Hücre bölünmesi ile ilgili detaylı bilgi vermektedir.

Sitotoksikite değerlendirme yöntemleri dört başlık altında incelenebilir. Bunlar;

1. Canlılık (viability) değerlendiren testler: kısa dönemde oluşan toksik reaksiyonların etkileri incelenir.
2. Yaşam (survival) değerlendiren testler: uzun dönemde oluşan toksik reaksiyonların etkilerini incelenir.
3. Hücre proliferasyonu değerlendiren testler
4. Metabolik sitotoksikite değerlendirme testleri



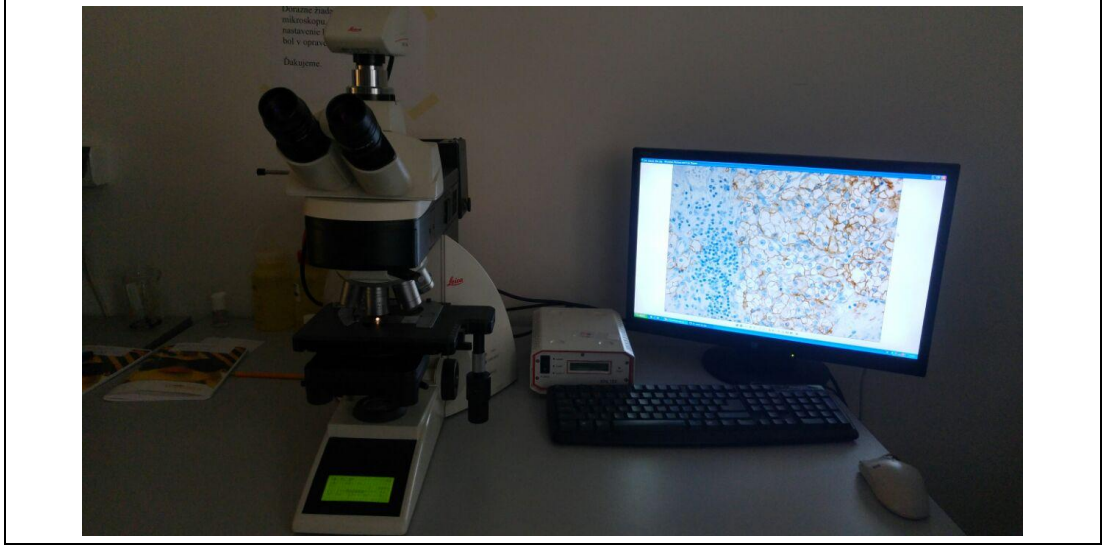
Deneysel çalışmalar kapsamında biyolojik test numunelerinin hazırlandığı laminer kabin'e ait görüntü Şekil 5.17'de, deneysel çalışmalarda kullanılan inkübatör cihazına ait görünüm Şekil 5.18'de, kullanılan mikroskop Şekil 5.19'da verilmiştir.



Şekil 5.17. Laminer Kabin



Şekil 5.18. Termoscientific marka İnkübatör cihazı



Şekil 5.19. Leica Marka Işık Mikroskobu

Toksisite ölçümü Eliza Reader cihazında yapılmış olup Şekil 5.20'de cihazın görünümü verilmiştir.



Şekil 5.20. Eliza Reader cihazı

### 5.10.1. Yapay vücut sıvısı'nda (SBF) numunelerin test edilmesi

SBF olarak adlandırılan yapay vücut sıvısı, insan kan plazmasındaki iyon konsantrasyonlarına yakın miktarda iyon içerir. 1990-1996 yılları arasında SBF olarak adlandırılan solüsyonlar T.Kokubo ve arkadaşları tarafından geliştirilmiştir. Kokubo SBF olarak bilinen orijinal SBF'nin,  $SO_4^{2-}$  bakımından insan kan plazmasına göre farklılıklar içerdiği görülmüş, bu bulguya dayanarak SBF'deki  $SO_4^{2-}$  değerleri düzeltilerek c-SBF adını almıştır. Gözden geçirilen c-SBF, r-SBF adını almıştır. r-

SBF insan kan plazmasına olan benzerliği ile en iyi taklit edilen sıvı olmuştur. Daha sonra ise n-SBF geliştirilmiştir. Geliştirilmiş olan n-SBF, r-SBF ile karşılaştırıldığında aralarında fark olmadığı görülmüştür. Sonuç olarak düzeltilmiş SBF implant malzemelerin apatit oluşturma kabiliyetlerinin laboratuvar ortamında (*in vitro*) incelemesindeki solüsyonu olarak kabul edilmiştir [143, 144].

SBF'ler, apatit mineralini "biyomimetik" olarak oluşturma yeteneğine sahiptirler. Bu sebeple genellikle *in vitro* biyoaktivlik deneyinde kullanılmaktadırlar. Bu çalışmada, SBF içerisindeki biyobozunum testleri Kokubo ve arkadaşları tarafından geliştirilen method kullanılarak yapılmıştır. SBF testinde poroz malzeme boyutuna, toplam numune yüzeyine, numune hacmine ve SBF hacmine bağlı olarak daldırma testi yapılmıştır. 21 gün sonunda Ca ve PO<sub>4</sub> konsantrasyonlarına ait veriler kıyaslanmıştır.

#### **5.10.2. Hücre proliferasyon testi (MTT)**

MTT testi (methyl thiazolyl tetrazolium) bir hücre topluluğundaki canlı hücreler, kolorimetrik yöntemle kantitatif olarak saptanabilmesidir [145]. Bu test MTT(3-[4,5-Dimethylthiazole-2-yl]-2,5-diphenyltetrazolium bromide; Thiazolyl blue) mavi, çözünmeyen formazan bileşiğine dönüştürebilen dehidrogenaz enzim aktivitesini ölçmektedir. Uygulanan materyalin sitotoksik etkisi nedeniyle hücrede dehidrogenaz aktivitesinin etkilendiği durumlarda mavi renkli formazan oluşmakta, formazam oluşumu, yalnızca aktif mitokondrinin bulunduğu canlı hücrelerde görülmektedir. Formazan oluşumu ise, spektrofotometre ile optik yoğunluğun ölçülmesi veya test örneğinin çevresindeki formazan ışığın elektron mikroskopuyla belirlenmesi yöntemleriyle saptanmaktadır. Bu yöntem sağlam mitokondrianın MTT boyasının tetrazolium halkasını parçalayabilmesi ilkesine dayanmaktadır. MTT kültür ortamındaki mitokondrial aktivitesi devam eden canlı hücrelerin kantitasyonunu sağladığından en sık kullanım alanları, sitokinlerin, büyüme faktörlerinin medyum komponentlerinin hücreler üzerine etkilerinin araştırılması ve sitotoksik ajanların etkinliğinin test edilmesidir [146-147].

Test materyallerinin hücre üzerine toksik etkisi (sitotoksisite) MTT testi yapılarak belirlenmiştir. Hazırlanan insan fibroblast hücrelerinin sayımları yapılarak 1x10<sup>4</sup> hücre/ml'de olacak şekilde 96 kuyulu petrilere ekilerek 37°C ve %5 CO<sub>2</sub> içeren inkübatörde kültüre edilmişlerdir. Kültürün 2 ve 5 günlerinde eski besiyeri aspire

edilerek 0,5 mg/ml MTT içeren taze besiyeri eklenmiş ve üç saat boyunca inkübe edilmiştir. Her kuyunun optik yoğunluk değerleri (OD) Elisa mikroplate okuyucuda 490 nm dalga boyunda ölçülmüştür. MTT testi 3 ekstrakt halinde uygulanmış olup 48 saat sonrasında kadar sonuçları içermektedir (Şekil 6.87-6.88).

#### **5.10.2.1. Silisyum nitrür tozunun hücre proliferasyonu üzerine etkisi**

Silisyum nitrür tozunun hücre proliferasyon aktiviteleri MTT analizleri ile incelenmiştir. Ekimi takiben toz haldeki  $Si_3N_4$  temelli örnekler farklı konsantrasyonlarda (%0.1, 1, 5, 10, 25, 50, ve 100) kuyulara eklenmiştir. 72 saat sonrasında MTT tuzu (promega) eklenerek 3 saat inkübe edilmiştir. Sonrasında, hücreler içerisindeki sıvılar aspire edilmiş ve asit isopropanol içerisinde % 4 mol HCl eklenmiştir. Örneklerin proliferasyonları için OD değerleri 490 nm dalgaboyunda mikrokuyucu ELISA ile ölçülmüştür.

#### **5.10.2.2. Biyoseramik örneklerin hücre proliferasyonu üzerine etkisi**

MTT testi öncesinde biyoseramik materyaller tartılarak her 100 mg örneğe 1000 ml hücre besiyeri DMEM (Dulbecco's Modified Eagle Medium) % 10 FCS (Foetal Calf Serum) eklenmiştir. Hücre kültür mimik etmesi için biyoseramik örnekler 24 saat boyunca 37°C de % 5 lik  $CO_2$  içeren inkibatör içerisinde inkübe edilmiştir. 24 saat sonrasında besiyeri alınmış ve bu 1.ekstrakt olarak adlandırılmıştır. Ardından örneklere yeni medyum eklenerek 24 saat daha bekletilmiştir. Buna ise 2.ekstrakt denilmiştir. 3.ekstrakt içinde 2.ekstrakt sonrasında kalan biyomateryallere yeni besiyere eklenerek 24 saat daha inkübe edilmiştir. Tüm ekstraktlar analizler gerçekleşene kadar +4 °C'de buzdolabında saklanmıştır.

NIH3T3 (fare fibroblastı) hücreleri kuyu başına  $5 \times 10^4$  olacak şekilde 96 kuyulu hücre kültür petrisine ekilerek 37 °C % 5  $CO_2$ 'li inkibütörde 24 saat kültüre edilmiştir. İnkubasyon sonrası her 3 ekstraktan 100 µl alınarak kuyularına eklenmiş ve 24 saat inkubasyona bırakılmıştır. 24 saat sonrasında hücre canlılık testi (cell titer-blue cell viability assay, Promega) yapılmıştır. 20 µl blue regant kuyulara eklenerek 3 saat 37 °C % 5  $CO_2$  inkubatörde bekletilmiştir. Absorbans ölçümleri 570-600 nm dalga boyunda ölçülmüştür. Negatif kontrol olarak normal besiyeri ile kültüre edilen hücrelerden elde edilen absorbans değeri bulunmuştur.

### 5.10.3. LDH (Laktat Dehidrogenaz) testi

Kolorimetrik sitotoksite değerlendirme yöntemlerinden biri de LDH testidir. Bu teste hücre membran hasarı veya sitoliz durumunda açığa çıkan sitozolik bir enzim olan laktat dehidrogenazın ölçünü yapılarak sitotoksisite belirlenir [146].

Laktat dehidrojenaz, tüm hücrelerde bulunan sitoplazmik bir enzimdir. Hücreler, toksik etkilere maruz kaldığında plazma membran bütünlükleri bozulur ve LDH enzimi hücrelerden sızarak ortama geçer. Böylece maruziyet sonrası LDH enzim aktivitesi ölçülerek hücre hasarı değerlendirilebilmektedir [148].

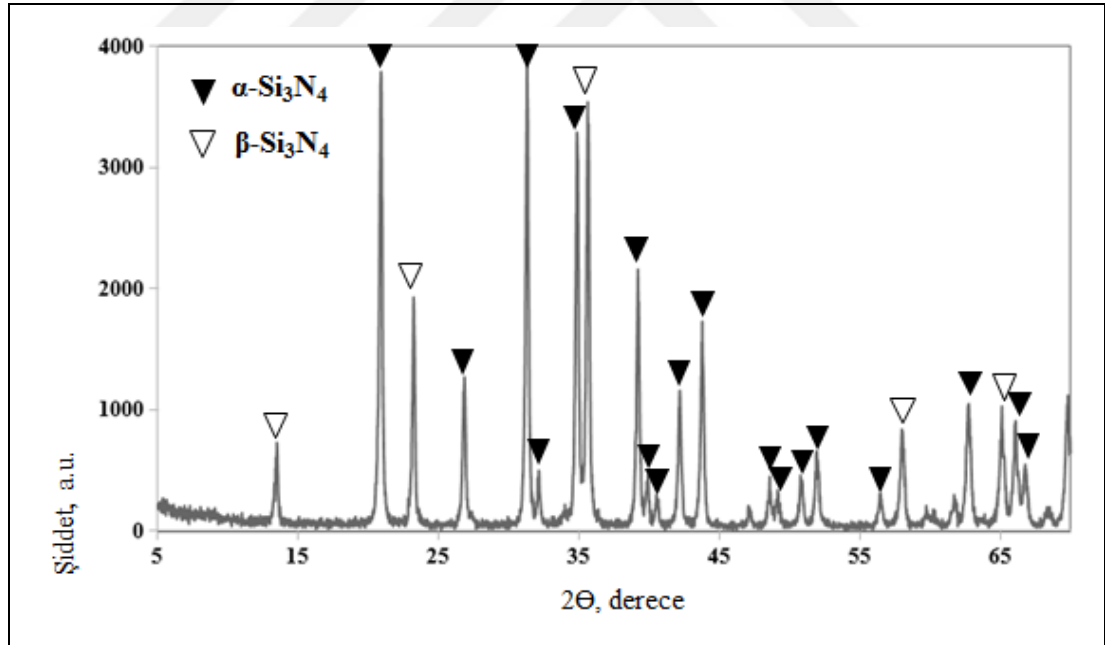
Lactate dehydrogenase bütün memelilerde bulunan sitoplazmada yer alan hücrelerdendir. Normal hücre zarı LDH'ya karşı geçirimsizdir. Bu nedenle enzim sadece plazma zarı hasarlarında salgılanır. LDH'nın varlığı kapsamlı olarak hücrelerin öldüğünü işaret etmekte olup Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> biyoseramik numunelere 48 saat sonrası LDH testi uygulanmış olup ayrıca LDH testi sonrası ışık mikroskop görüntüleri alınmıştır (Bölüm 6).

## 6. BULGULAR VE TARTIŞMA

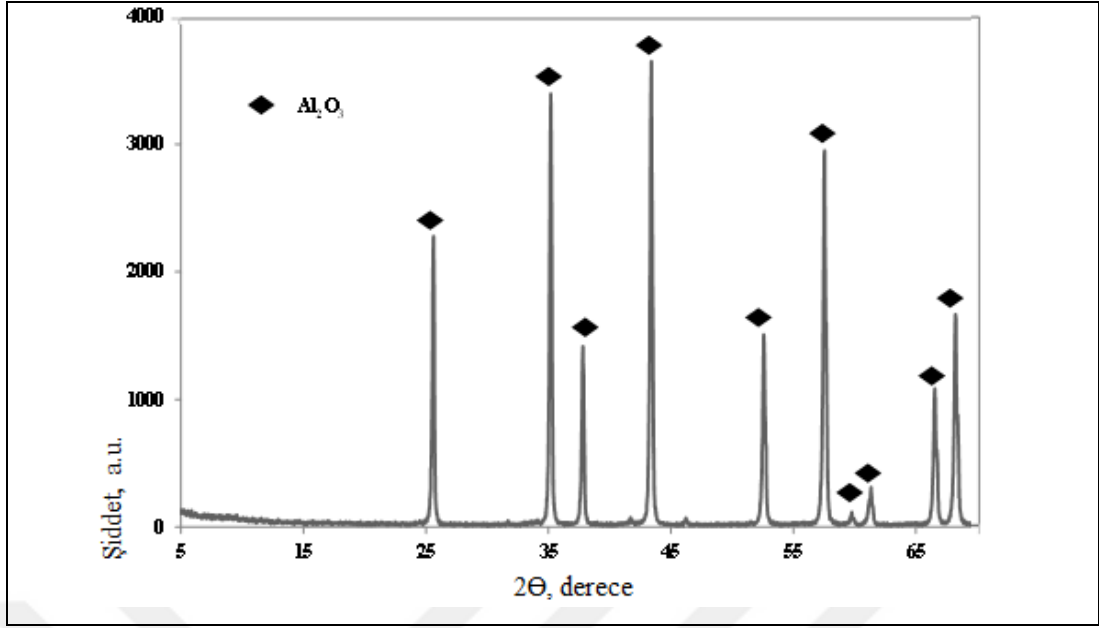
### 6.1. Şerit Döküm Yöntemi $\text{Si}_3\text{N}_4$ Seramiklerin Üretimi ve Karakterizasyonu

Deneysel çalışmalarda kullanılan toz hammaddelere çeşitli analizler (XRD, SEM, tane boyutu, vs.) uygulanarak karakterizasyon yapılmıştır. Ana hammadde UBE marka  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  olmakla birlikte sinterleme katkıları olarak SkySpring firmasına ait  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ve  $\text{Y}_2\text{O}_3$  tozları kullanılmıştır.

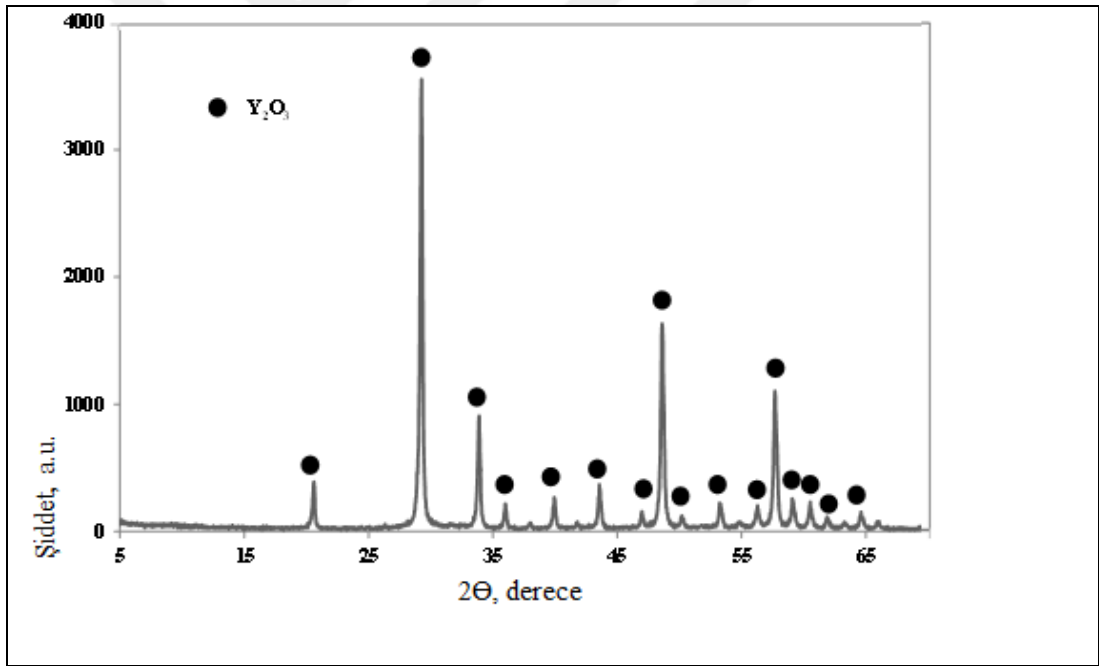
XRD analizine göre Silisyum Nitrür ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) tozu ana fazı  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  olup az miktarda  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  fazı içermektedir. SkySpring  $\text{Al}_2\text{O}_3$  tozu korund fazı ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  PDF No: 10-173) ve  $\text{Y}_2\text{O}_3$  tozu ise Yttria fazı ( $\text{Y}_2\text{O}_3$  PDF No:41-1105) içermektedir (Şekil 6.1-6.3). Tozlara ait SEM görüntüleri Şekil 6.4, 6.5 ve 6.6'da verilmiştir.



Şekil 6.1.  $\text{Si}_3\text{N}_4$  tozuna ait XRD analizi



Şekil 6.2. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tozuna ait XRD paterni

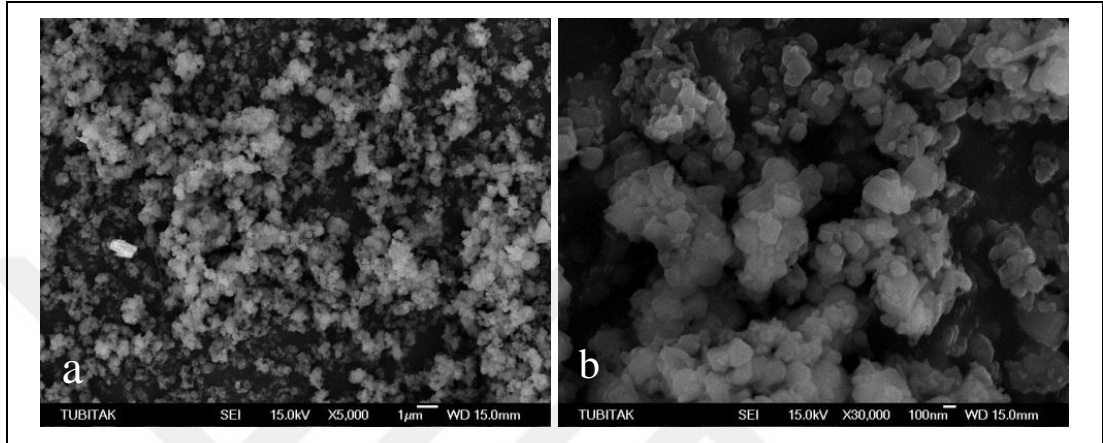


Şekil 6.3. Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>tozuna ait XRD paterni

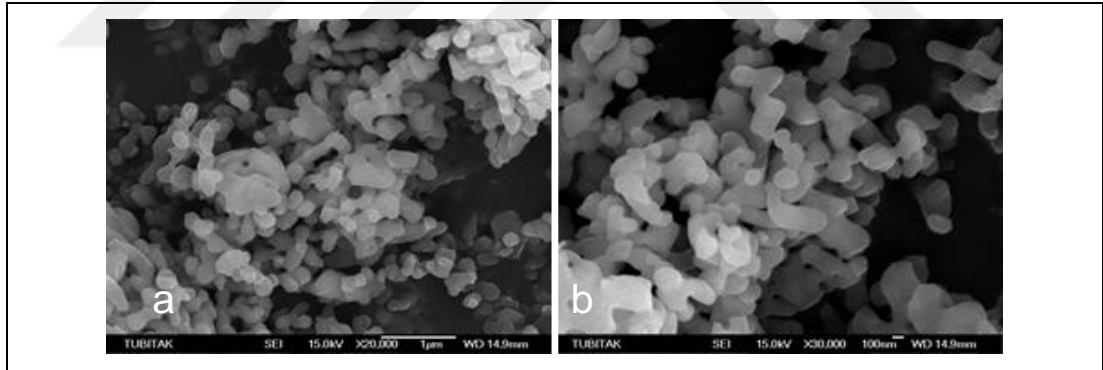
Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> tozuna XRF analizi yapılmış (Tablo 6.1) olup ağırlıkça elementel %'ce % 60,062 Si, % 39,938 oranında N içermektedir.

Tablo 6.1.  $\text{Si}_3\text{N}_4$  tozuna ait XRF sonuçları

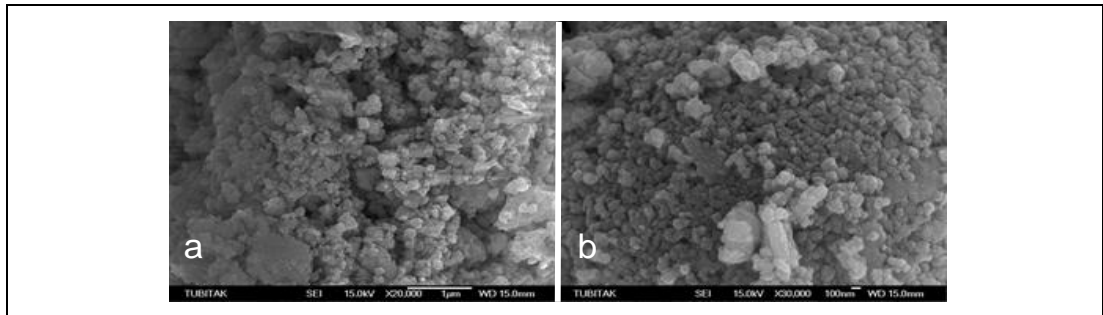
$\text{Si}_3\text{N}_4$ (UBE E10)							
Element	N	O	Mg	Si	S	Fe	Mo
% ağı.	39,938	<<	<<	60,062	<<	<<	<<



Şekil 6.4.  $\text{Si}_3\text{N}_4$  tozuna ait farklı büyütmelerde SEM görüntüleri a) x5.000 b) x30.000



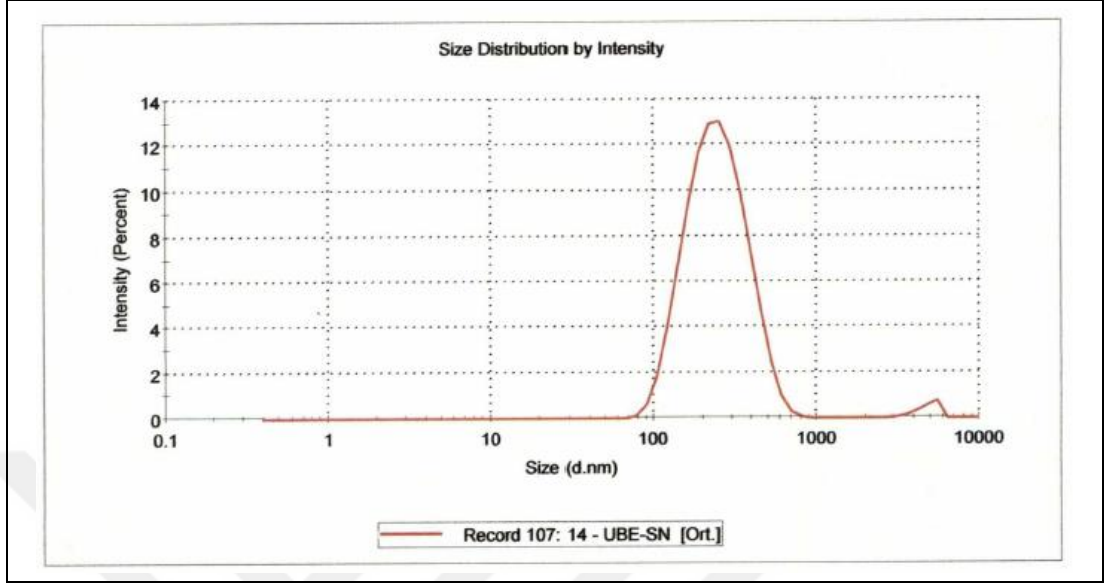
Şekil 6.5. SkySpring  $\text{Al}_2\text{O}_3$  tozuna ait SEM görüntüleri a) x20.000 b) x30.000



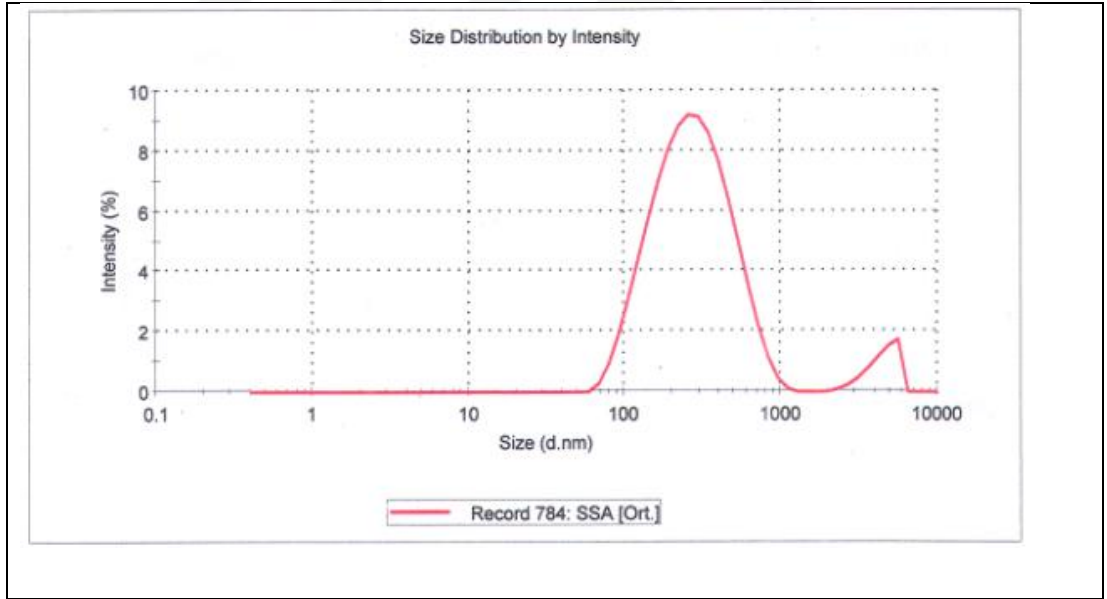
Şekil 6.6. SkySpring  $\text{Y}_2\text{O}_3$  tozuna ait SEM görüntüleri a) x20.000 b) x30.000



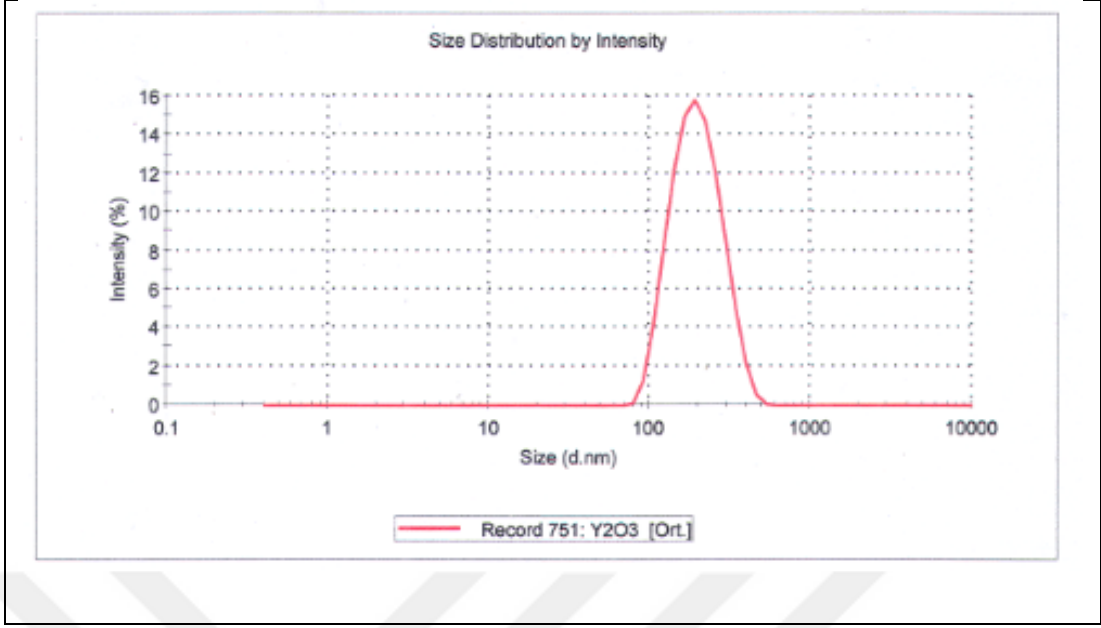
Silisyum nitür ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ), alüminyum oksit ve ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), itriyum oksit ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ), Grafit A ve Grafit V tozlarına ait tane boyut dağılım grafikleri Şekil 6.7-6.11’de verilmiştir.



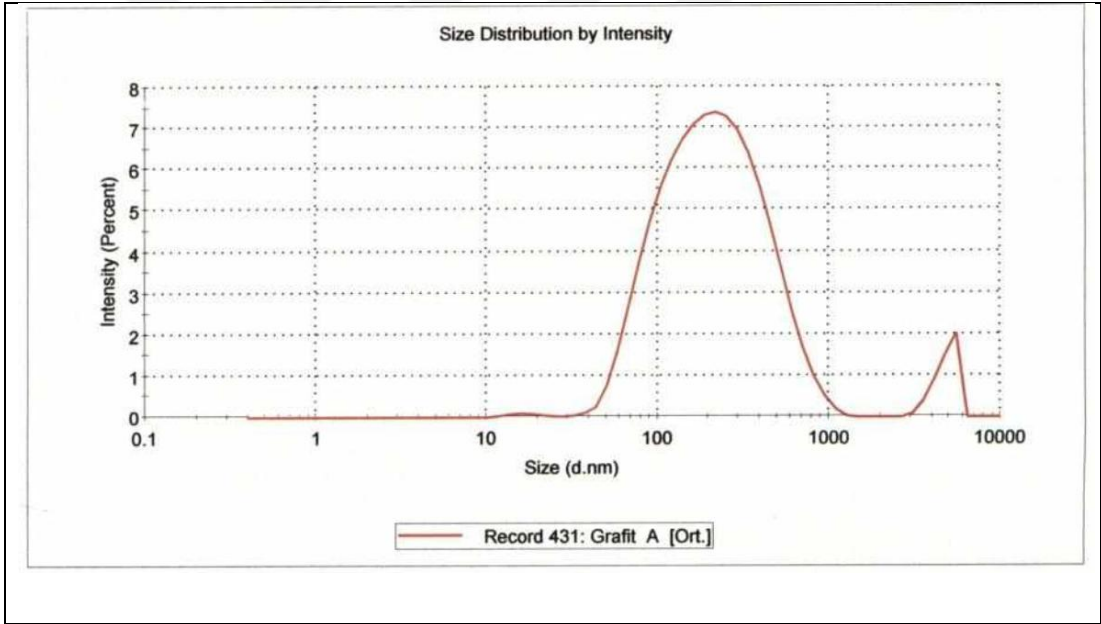
Şekil 6.7. UBE SN-E10  $\text{Si}_3\text{N}_4$  tozuna ait tane boyut analizi



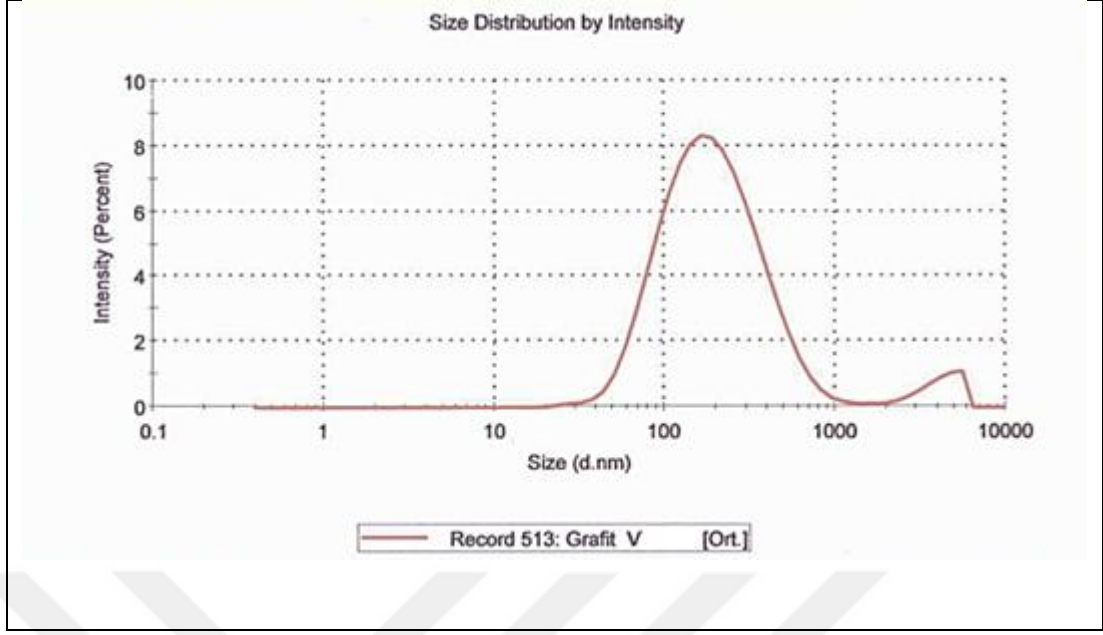
Şekil 6.8.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  tozunun tane boyut dağılım grafiği



Şekil 6.9. Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tozunun tane boyut dağılım grafiği



Şekil 6.10. Grafit A tozunun tane boyut dağılım grafiği



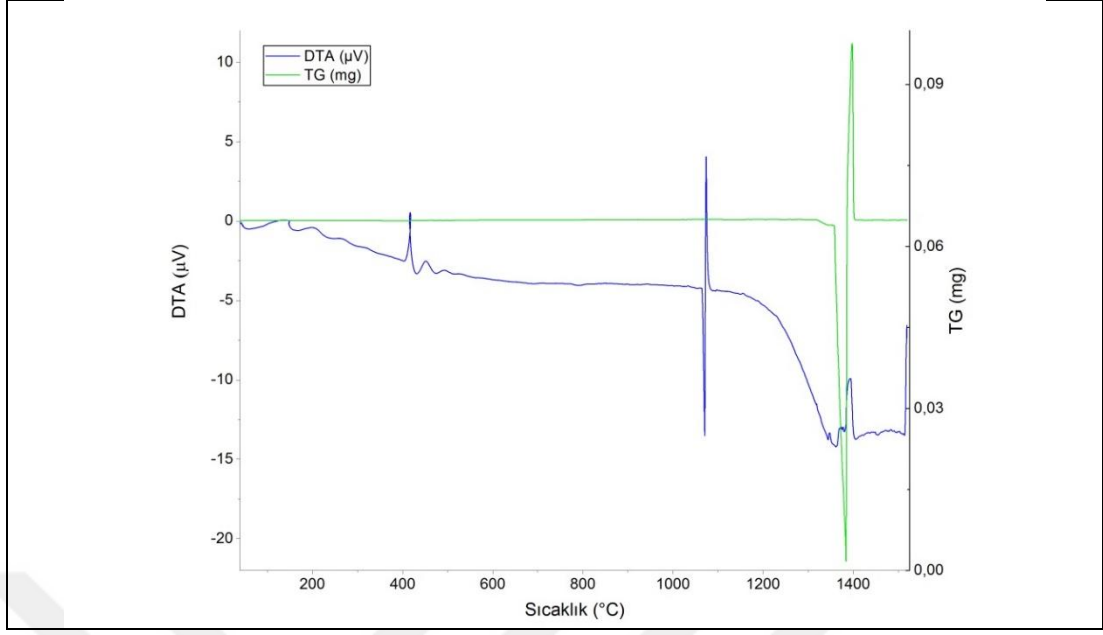
Şekil 6.11. Grafit V tozunun tane boyut dağılım grafiği

Tane boyutu ölçüm sonucunda ortalama tane boyutları;  $\text{Si}_3\text{N}_4$  toz hammadde için 231,3 nm, Skyspring  $\text{Al}_2\text{O}_3$  için 255,3 nm, SkySpring  $\text{Y}_2\text{O}_3$  için 181,8 nm, Grafit A için 190,4 nm ve Grafit V için 157,1 nm olarak belirlenmiştir.

Toz hammaddelere yapılan yüzey analizi sonucunda  $\text{Si}_3\text{N}_4$  tozunun BET yüzey analiz sonucu  $11,12 \text{ m}^2/\text{g}$  olarak belirlenmiştir. Sinterleme katkıları olarak kullanılmakta olan Skyspring firmasına ait  $\text{Al}_2\text{O}_3$  toz hammaddesinin yüzey alanı  $4,82 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  toz hammaddesinin yüzey alanı  $8,75 \text{ m}^2/\text{g}$  olarak ölçülmüştür. Grafit A kodlu grafit katkısının yüzey alanı  $5,804 \text{ m}^2/\text{g}$ , Grafit V'nin ise  $6,465 \text{ m}^2/\text{g}$  olarak belirlenmiştir.

## 6.2. Şerit Döküm Hammaddeleri ve Reçetelerin Termal Özelliklerinin Belirlenmesi

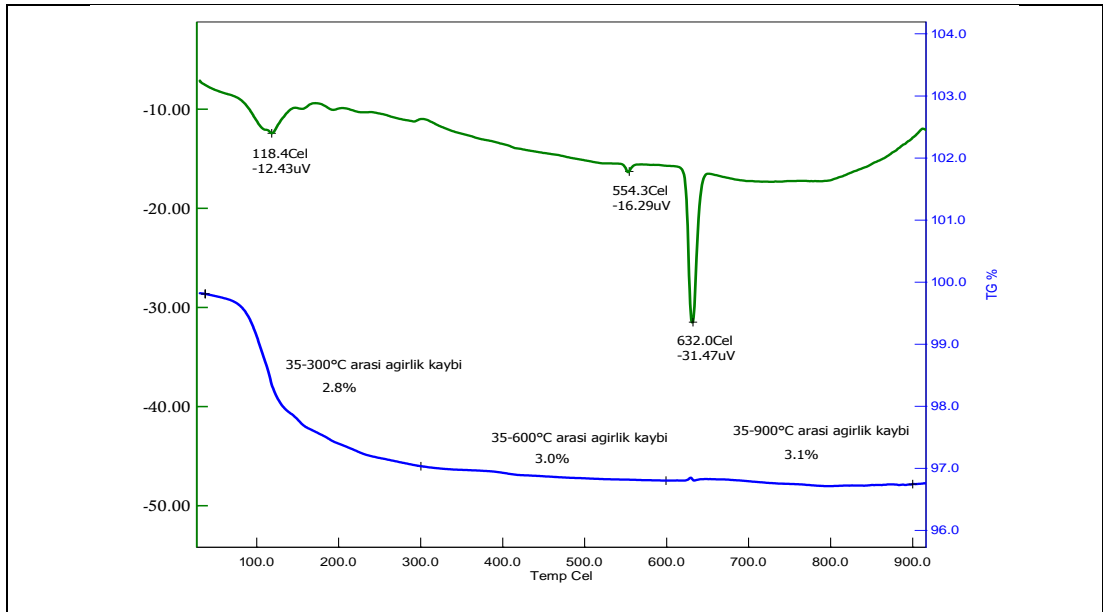
Şekil 6.12'de UBE  $\text{Si}_3\text{N}_4$  hammaddesine ait DTA- TGA eğrileri verilmiştir. Literatürde yapılan çalışmalara da bakıldığında  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  altında herhangi oksidasyona rastlanmamış olup  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  civarında oksidasyon gözlemlenmiştir [149, 150]. Lukianova ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada da  $200\text{-}400 \text{ }^\circ\text{C}$  arasında ağırlık kaybı % 0,003 kadar olacak şekilde oldukça az gözlemlenmiştir [151].  $1347,3 \text{ }^\circ\text{C}$  civarında  $\text{SiO}_2$  dönüşümü olması ihtimali vardır [152].



Şekil 6.12. UBE Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> hammaddesine ait DTA- TGA eğrileri

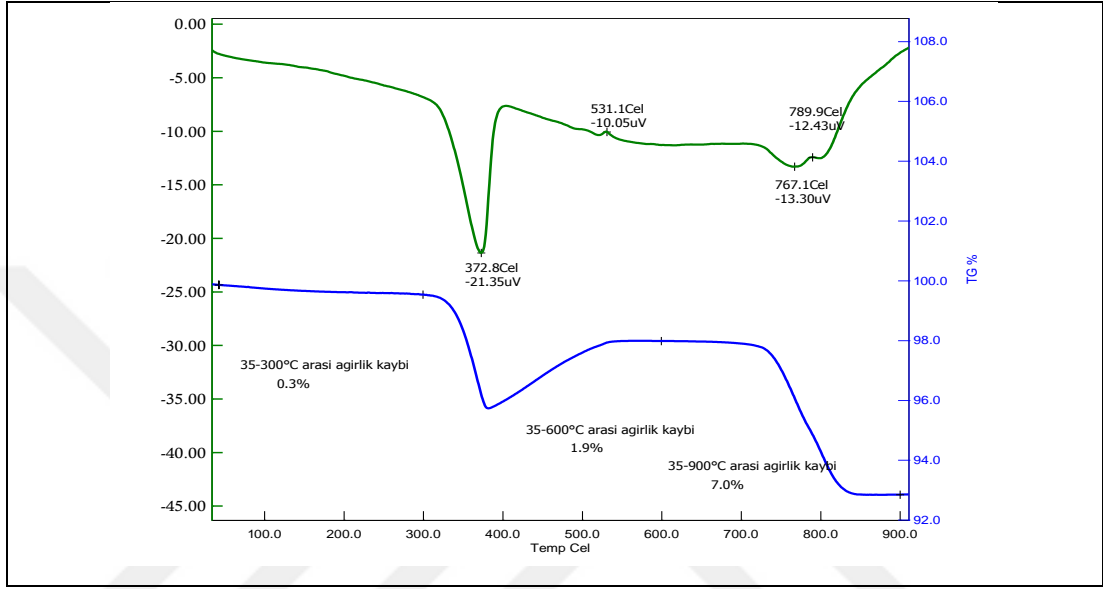
Sodyum Tripoli Fosfat (STPP) hammaddesinde (Şekil 6.13), 118 °C civarındaki endotermik pik bağlı suyun uzaklaştığını göstermektedir. 554 °C – 632 °C civarında görülen endotermik pikler ise faz dönüşümü ergime olduğunu göstermektedir [153].

Sıcaklık arttıkça 100 °C civarında ani ağırlık kaybı görülmektedir. TGA ağırlık kaybı 35- 900 °C sıcaklık aralığında ise % 3,1'dir.



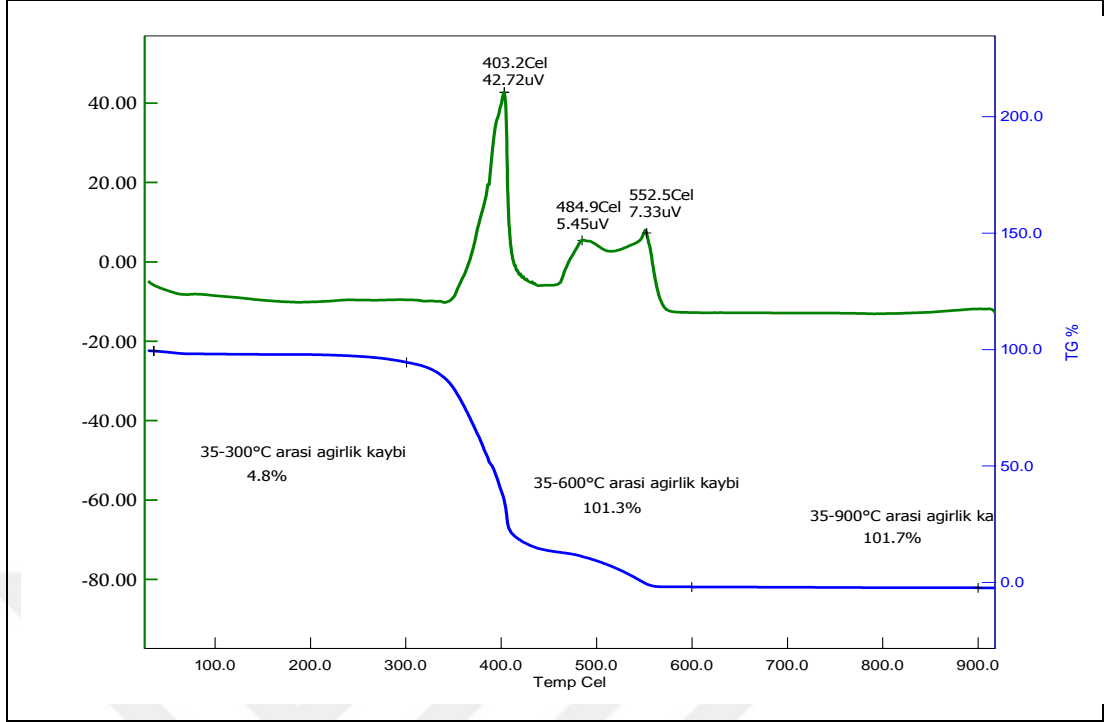
Şekil 6.13. Sodyum Tripoli Fosfat (STPP) hammaddesine ait DTA- TGA eğrileri

$Y_2O_3$  hammaddesinde (Şekil 6.14), 373 °C civarındaki endotermik pik kristal bağlı suyun uzaklaştığını, 531 °C civarındaki ekzotermik pik ise organiklerin yanarak ortamdandan uzaklaştığını göstermektedir, bu durum Kruk ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmadaki değerlerle benzerdir [154]. TGA ağırlık kaybı 35- 900 °C sıcaklık aralığında ise % 7'dir.



Şekil 6.14. SkySpring firmasına ait  $Y_2O_3$  hammaddesine ait DTA- TGA eğrileri

Polivinil Butral (PVB) hammaddesinde (Şekil 6.15), 403 °C civarındaki ekzotermik pik organiklerin yanarak ortamdandan uzaklaştığını göstermektedir. 485 °C ve 553 °C civarında görülen ekzotermik pikler ise Salam ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışma ile benzerlik gösterip ağırlık kaybı oldukça yüksektir [155]. Aynı zamanda yine bu çalışmada 450±600 °C arasında elde edilen pikle uyumluluk göstermekte olup Şekil 6.15'de 553 °C civarındaki bu ekzotermik pik büyük bir oksidasyon reaksiyonu sonucu uçucu maddelerden dolayı ağırlık kaybı olduğu söylenebilir [155]. Seo ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada da belirtildiği gibi 500 °C civarında PVB dekompoze olmaktadır [156].

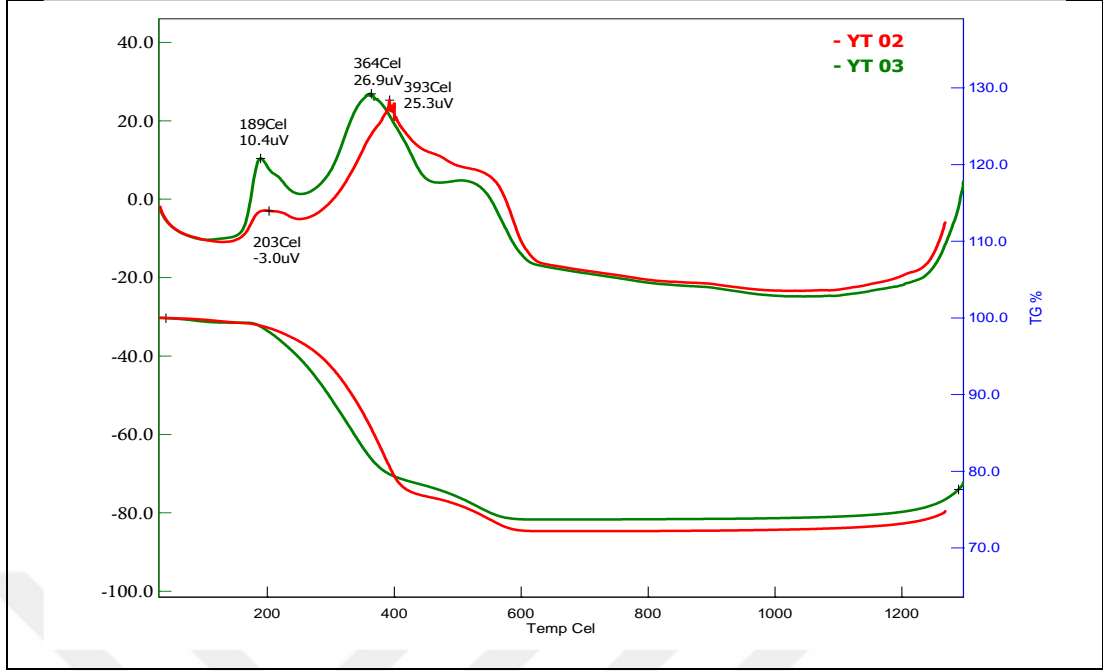


Şekil 6.15. Polivinil Butral (PVB)hammaddesine ait DTA- TGA eğrileri

Bölüm 6.4’te içeriği açıklanmakta olan reçetelerin de termal özellikleri belirlenmiştir. Buna göre solvent bazlı YT-02 ve YT-03 kodlu numuneler kıyaslandığında; 203 °C ve 189 °C’lerde görülen ekzotermik pik bağlı suyun uzaklaştığını göstermektedir. 393 °C ve 364 °C civarındaki ekzotermik pik ise organiklerin yanarak ortamdaki uzaklaştığını göstermektedir (Şekil 6.16). Ağırlık kayıpları Tablo 6.2’de verilmiştir.

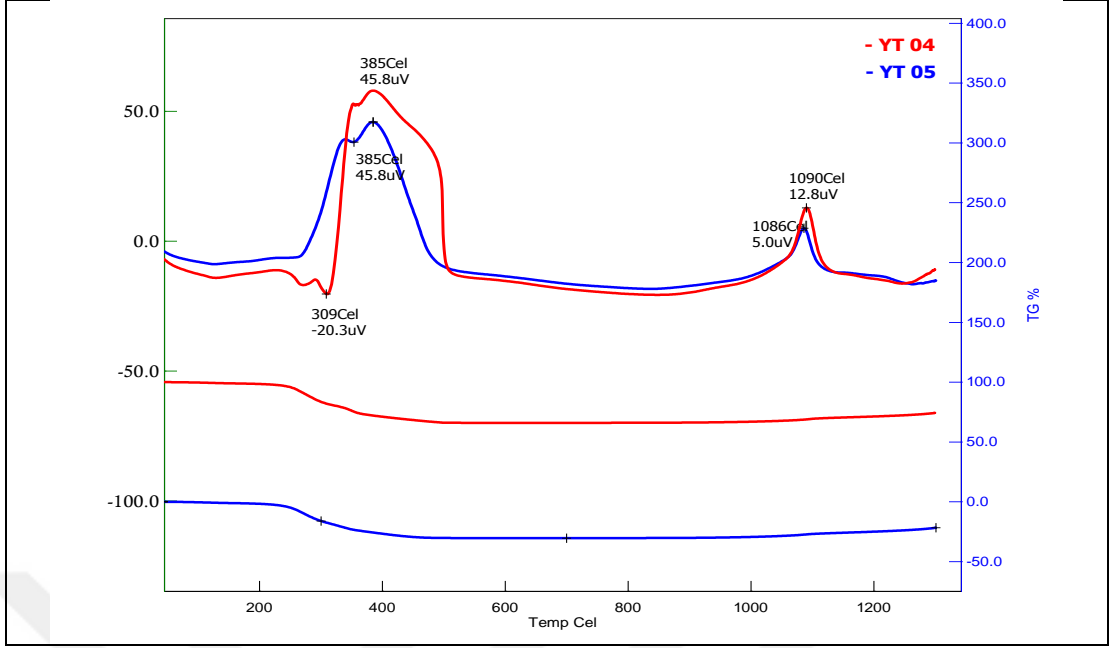
Tablo 6.2. YT-02 ve YT-03 kodlu numunelerin ağırlık kayıpları

Numune Kodu	Ağırlık Kaybı (%)		
	35-300 °C	35- 700 °C	35- 1300 °C
YT-02	6,30	27,80	25,40
YT-03	10,50	26,30	22,40



Şekil 6.5. YT-02 ve YT-03 numunelerine ait DTA- TGA eğrileri

Sinter katkılı YT-04 ve YT-05 kodlu numuneler kıyaslandığında; 300 °C civarında görülen endotermik pik kristal suyun yapıdan uzaklaştığını göstermektedir (Şekil 6.17). Kristal bağlı suyun yapıdan uzaklaşması önemli miktarda büzölmeye ve eğme mukavemetinde düşmesine neden olur. Her iki numunede de görülen 385 °C civarındaki ekzotermik pik ise organiklerin yanarak ortamdaki uzaklaştığını göstermektedir. Organik madde içeriği giderimi sırasında pişirme yavaş yapılmalıdır. Her iki numunede görülen 1090 °C civarındaki ekzotermik pik ise  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 'ün oksitlenmesi göstermektedir.



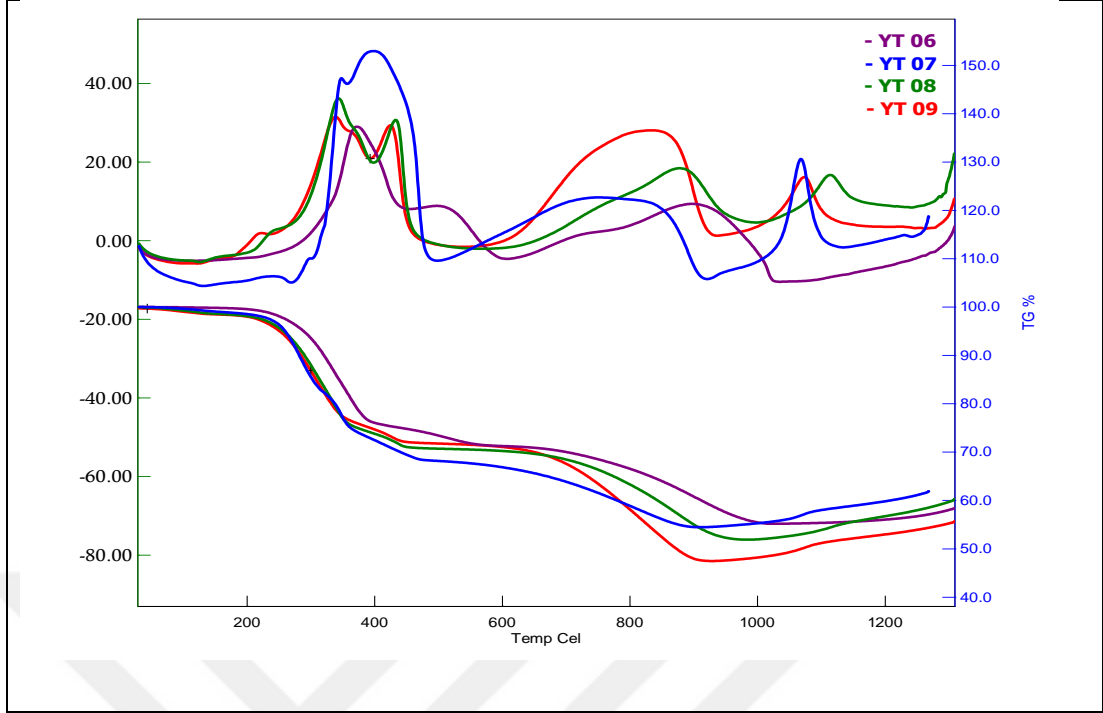
Şekil 6.17. YT-04 ve YT-05 numunelerine ait DTA- TGA eğrileri

Porozite oluşturuucu içeren YT-06, YT- 07, YT- 08 ve YT-09 kodlu numuneler kıyaslandığında; 340-434°C civarındaki ekzotermik pik organiklerin yanarak ortamdan uzaklaştığını göstermektedir. 1070- 1115 °C civarında görülen ekzotermik pikler ise  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 'ün oksitlendiğini göstermektedir (Şekil 6.18). Bu numunelere ait ağırlık kayıpları Tablo 6.3'te verilmiştir.

Tablo 6.3. YT-06, YT-07, YT-08, YT-09 kodlu numunelerin ağırlık kayıpları

Numune Kodu	Ağırlık Kaybı (%)		
	35-300 °C	35- 700 °C	35- 1300 °C
YT-06	6,40	30,00	42,00
YT-07	12,00	31,50	40,30
YT-08	14,30	35,90	38,10
YT-09	12,80	32,10	44,50



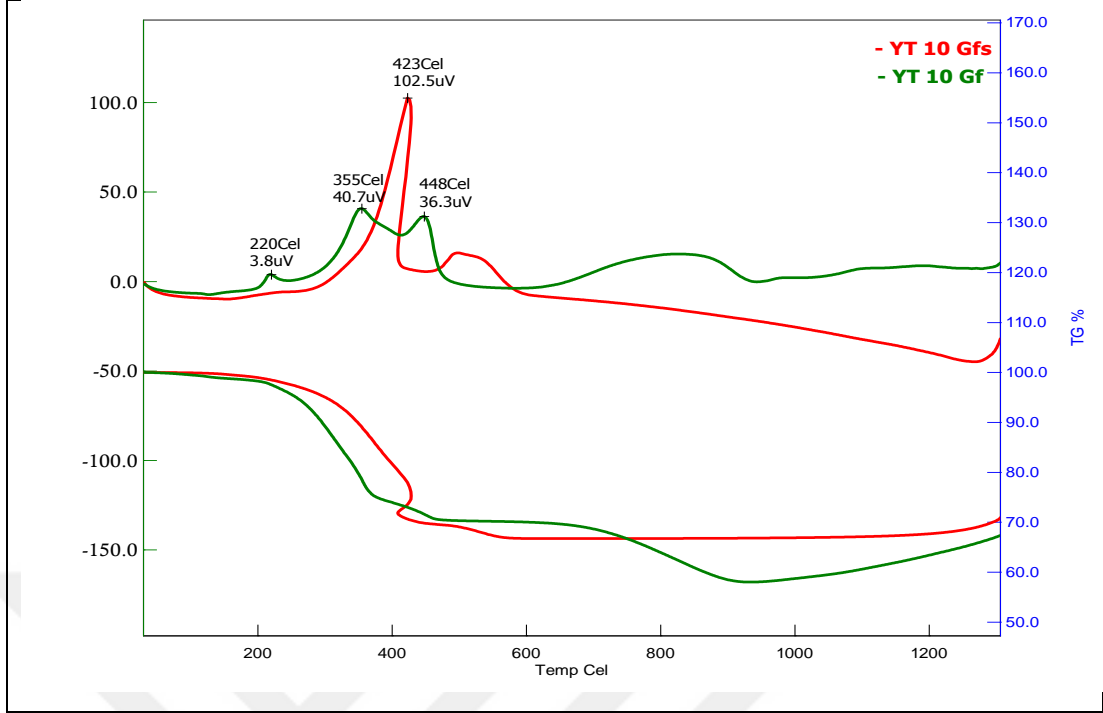


Şekil 6.18. YT-06, YT-07, YT-08 ve YT-09 numunelerine ait DTA- TGA eğrileri

YT-10-0 ve YT-10-05 kodlu numuneler kıyaslandığında; grafitli olan numunede 220 °C'de görülen ekzotermik pik organiklerin uzaklaştığını göstermektedir. 354 °C-447 °C civarındaki görülen ekzotermik pikler ise organiklerin yanarak ortamdan uzaklaştığını göstermektedir. Grafitli olan numunede 942 °C civarında görülen endotermik pik ise grafitin yanması, uzaklaşması olarak tanımlanabilir (Şekil 6.19) [157].

Tablo 6.4. YT-10-0 ve YT-10-05 kodlu numunelerin ağırlık kayıpları

Numune Kodu	Ağırlık Kaybı (%)		
	35-300 °C	35- 700 °C	35- 1300 °C
YT-10-0 (YT-10 Gf)	10,90	31,30	32,90
YT-10-05 (YT-10 Gfs)	5,00	33,30	29,70



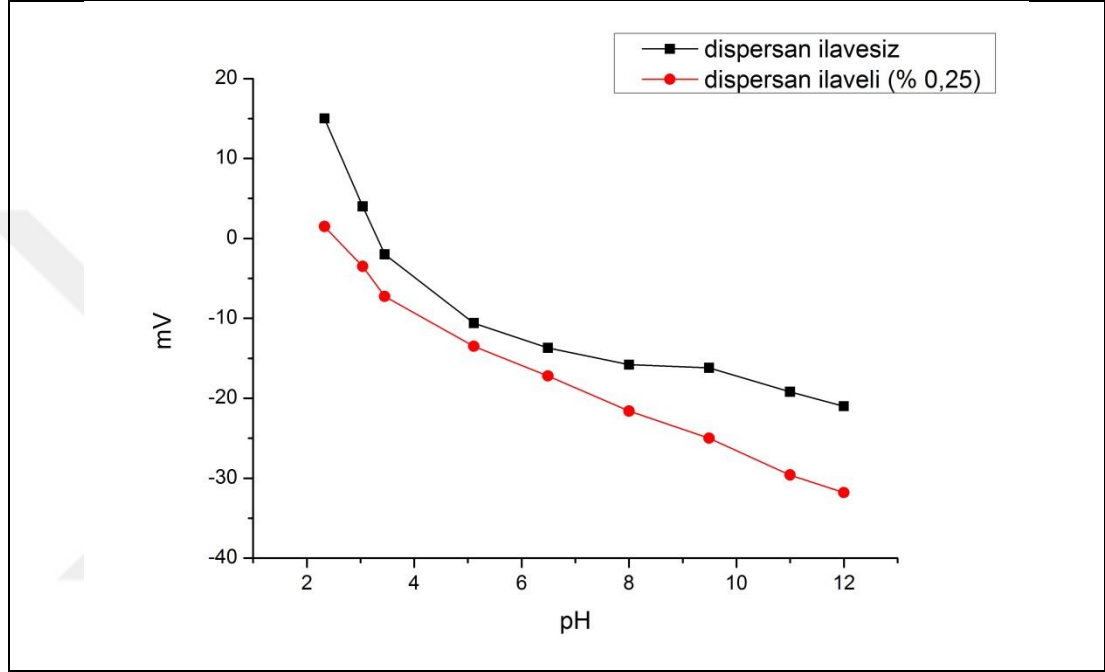
Şekil 6.19. YT-10-0 (YT-10 Gf) ve YT-10-05 (YT-10 Gfs) numunelerine ait DTA-TGA eğrileri

### 6.3. Şerit Döküm Süspansiyonlarının Zeta Potansiyeli ve Reolojik Ölçümleri

Zeta potansiyeli analizleri kolloidal sistemler için süspansiyonun disperse olmasını sağlamak amacıyla güçlü bir etkiye sahiptir. Zeta potansiyeli sonuçlarında gözlemlenen izoelektrik nokta partiküllerin çevresinde bulunan artı ve eksi yüklerin eşit olduğu noktayı göstermektedir. Bu noktada süspansiyondaki partiküller yüksüz olacağından flokülasyonla beraber çökme meydana gelecektir. Zeta potansiyeli ölçümleri için ağırlıkça % 1,0 katı kullanılarak destile su içinde 15 dakika manyetik karıştırıcı ve 5 dakika ultrasonik proba karıştırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Karışımın pH değerlerini ayarlamak için NaOH ve HCl kullanılmıştır. Gözlemlenen zeta potansiyeli değerine göre ağırlıkça % 0,25 STPP eklenerek dispersantın zeta potansiyeli üzerindeki etkisi ölçülmüştür (Şekil 6.20).

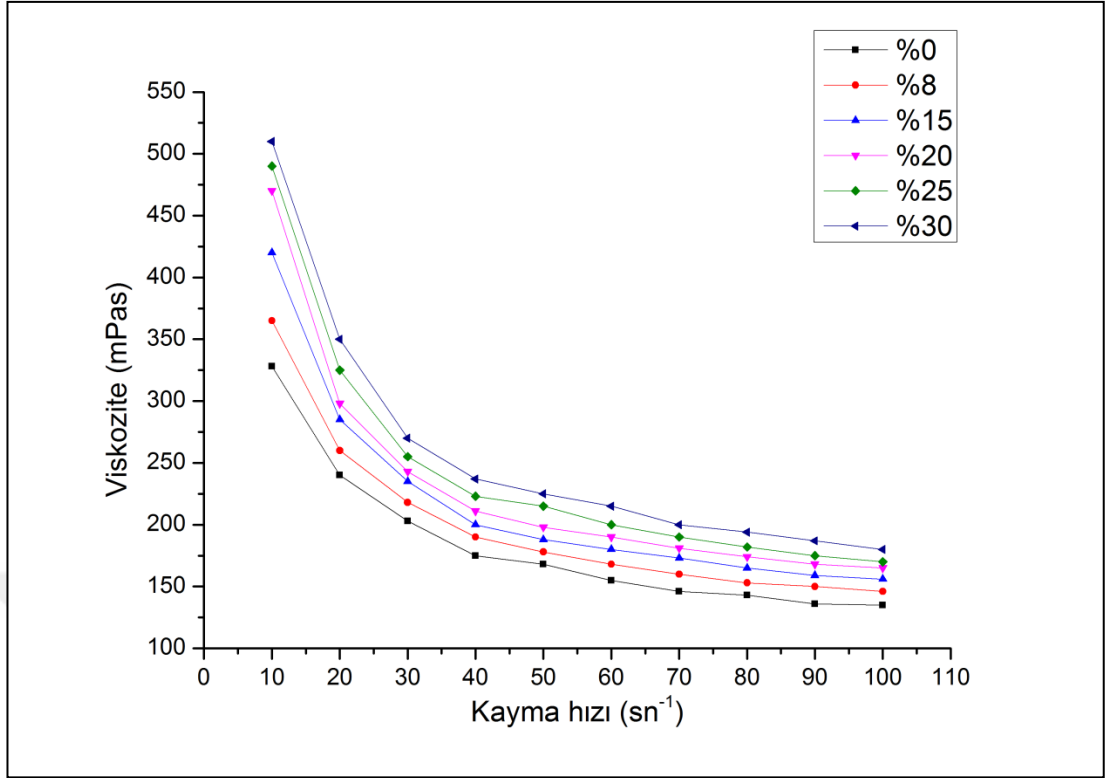
Dispersan ilavesi içermeyen  $\text{Si}_3\text{N}_4$  tozuna yapılan zeta potansiyeli ölçüm sonuçlarına göre izoelektrik nokta 3,04 pH değerindedir. İzoelektrik noktanın asidik bölgede düşük olması durumunda yüzeyde silanol gruplarının çok olduğu gözlemlenmiştir. Süspansiyonda pH 11-12 değerlerinde ise en yüksek zeta potansiyeli değerine ulaşılmıştır. Ancak kararlılığı sağlamak için zeta potansiyel

değerinin +30 ve -30 mV aralığının dışında olması gerekmektedir. Bu nedenle zeta potansiyel değerini kararlı bölgeye çekmek amacıyla dispersan olarak anyonik bir dispersan olan STPP seçilmiştir. Dispersanın eklenmesiyle zeta potansiyeli Şekil 6.20’de görüldüğü gibi pH 12 değerinde -30 mV’un dışına çekilmiştir ve partiküllerin dispersiyonu için yeterli değere ulaşılmıştır. Ancak kullanılan bu dispersan miktarı göreceli bir değer olup optimum değildir.



Şekil 6.20. Dispersan ilaveli ve ilavesiz zeta potansiyeli ölçüm sonuçları

Şerit döküm yöntemi ile üretimi yapılacak olan silisyum nitrür seramiklerin alkol bazlı süspansiyonunun pH değeri, dispersan oranı, dağıtıcı ortam, organik katkısı ve diğer reolojik parametreler kullanılarak reolojik davranışların optimizasyonu üzerine çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Ana hammadde olarak UBE marka  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  seramik tozu kullanılmıştır. Çözücü ortam olarak MEK/EtOH, dispersan olarak sodyum tripolifosfat (STPP) kullanılmıştır. Süspansiyon hazırlama işleminde ise alkol bazlı bağlayıcı olarak polivinil bütral (PVB), plastikleştirici olarak isedibütil ftalat (DBP) ve polietilen glikol (PEG400) kullanılmıştır. Ayrıca sinter katkısı olarak  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ve  $\text{Y}_2\text{O}_3$  kullanılmıştır.

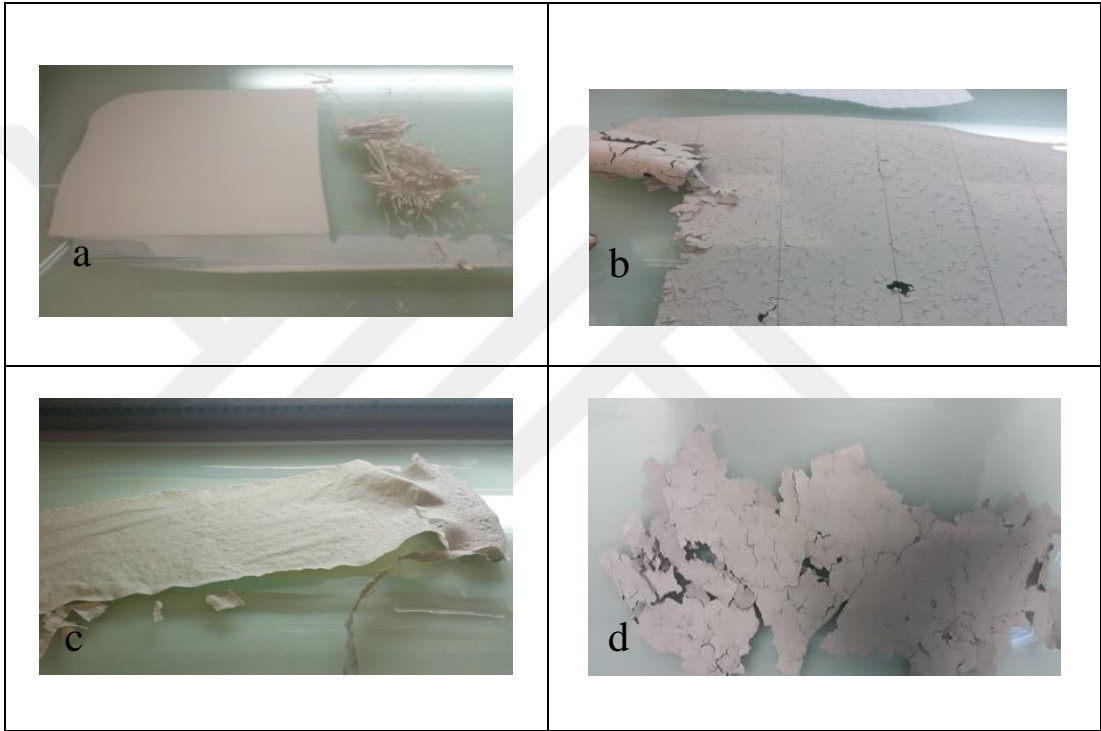


Şekil 6.21. Farklı miktarda por katkıları içeren Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> süspansiyonlarının kayma hızına bağlı vizkozite değerleri

Farklı miktarda por katkıları içeren Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> süspansiyonlarının kayma hızına bağlı vizkozite değerleri Şekil 6.21’de gösterilmektedir. Por katkısı içermeyen süspansiyonda en düşük viskozite değeri elde edilmiştir. Por miktarının artmasıyla birlikte katı yükü artmış ve orantılı olarak viskozite değerlerinde artış gözlenmiştir. En düşük viskozite değerinin % 0 katkılı süspansiyonda, en yüksek viskozite değerinin ise % 30 katkılı süspansiyonda olduğu ölçülmüştür. Kayma hızı açısından bakıldığında ise tüm katkı oranlarında kayma hızının artmasıyla beraber viskozite değerlerinin azaldığı ve belirli bir kayma hızından sonra sabitlendiği görülmektedir. Akış tipi olarak viskozitedeki bu düşüş psödoplastik akış tipini göstermektedir.

#### 6.4. Şerit Döküm için Uygun Sistemlerin Belirlenmesi

Tez çalışması kapsamında  $\text{Si}_3\text{N}_4$  şerit çamuruna sinterlemeye yardımcı katkılar ve por yapıcılar ilave edilmiştir.  $\text{Si}_3\text{N}_4$  şerit çamur karışımı, solvent bazlı sisteme göre çalışılmaktadır. Buna göre 75 adet reçete çalışması yapılmıştır. Reçete çalışmaları esnasında elde edilen şeritler değerlendirilerek özelliklerinin geliştirilmesi hedeflenmiştir. Döküm hataları (Şekil 6.22) olarak tanelerin yeterince bağlanmaması, yüzeyde krater oluşumu, büzülme ve çatlak oluşumuna rastlanmıştır.



Şekil 6.22. Şerit döküm esnasındaki hatalar a) tanelerin yeterince bağlanmaması b) yüzeydekrater oluşumu c) büzülme d) çatlak

En iyi sonucu veren 10 reçete üzerinden çalışmalar sürdürülmüştür. Bunlar; solvent bazlı, sinterleme katkısı ve/veya por oluşturucu içerikli olacak şekilde reçetelendirilmiş olup bu reçeteler Tablo 6.5 ve 6.6'de verilmiştir.

Tablo 6.5. Solvent bazlı sisteme göre hazırlanan reçeteler

	Reçete No	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (% ağı.)	MEK/EtOH +PVB+DBF +PEG400+STPP*	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Grafit A	Grafit V
Solvent Bazlı	YT-01	40,41	59,59	-	-	-
	YT-02	50,00	50,00	-	-	-
	YT-03	55,00	45,00	-	-	-
Sinter Katkılı	YT-04	36,30	59,58	4,12	-	-
	YT-05	37,18	58,60	4,22	-	-
Porozite Oluşturucu İçeren	YT-06	29,31	62,07	-	8,62	-
	YT-07	30,44	57,11	3,35	9,10	-
	YT-08	30,33	57,23	3,34	-	9,10
	YT-09	28,33	53,48	3,11	-	15,08

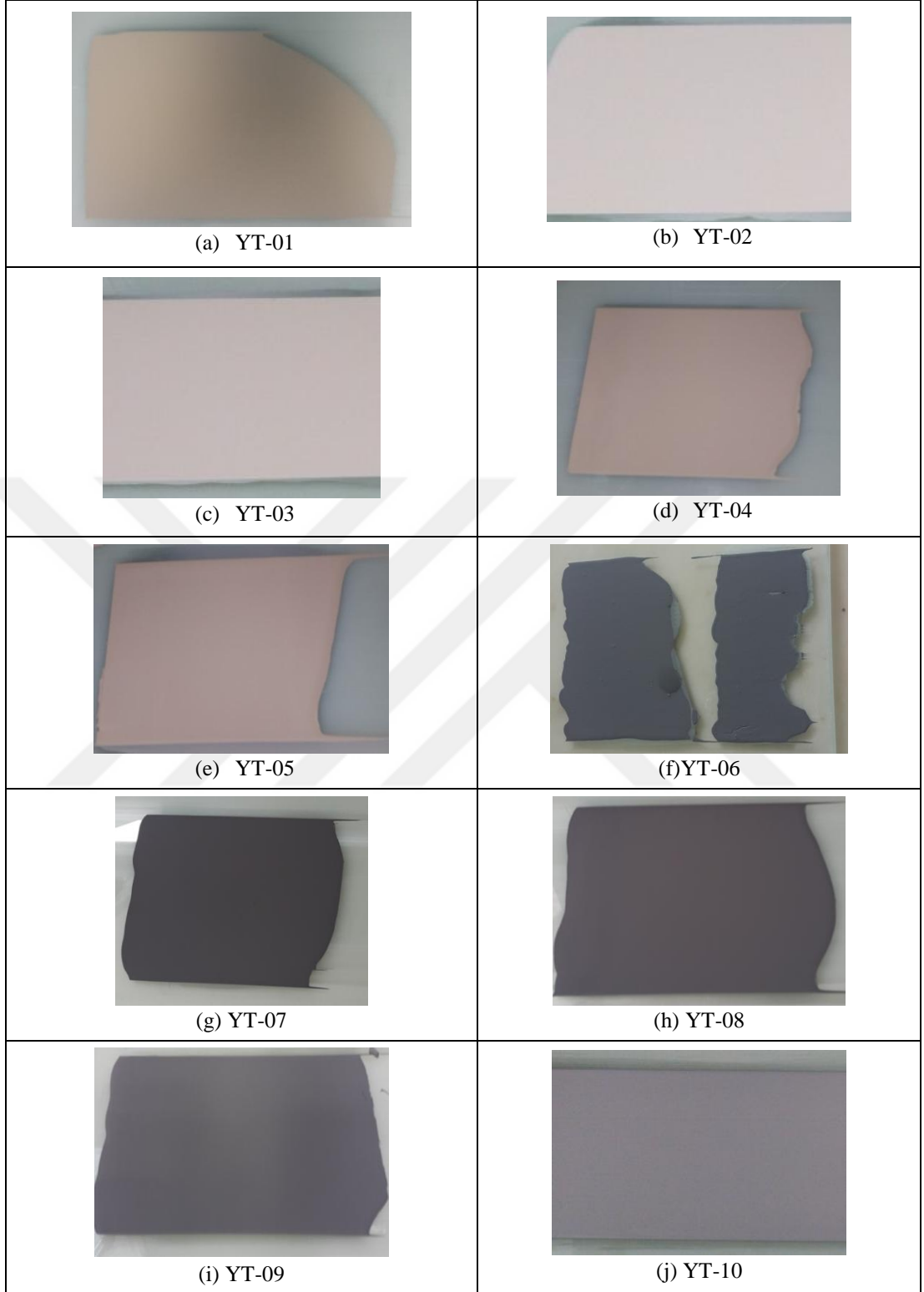
\*Solvent sistemini oluşturan katkıların oranları kendi içinde her reçete için farklıdır.

Tablo 6.6. YT-10 reçetesine göre oluşturulan fonksiyonel derecelendirilmiş reçete varyasyonları

	Reçete No	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (% ağı.)	MEK/EtOH +PVB+DBF +PEG400+STPP*	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Grafit V
Seçilen reçete	YT-10-0	33,36	62,97	3,67	-
	YT-10-01	30,69	57,93	3,38	8
	YT-10-02	28,36	53,52	3,12	15
	YT-10-03	26,69	50,37	2,94	20
	YT-10-04	25,02	47,23	2,75	25
	YT-10-05	23,35	44,08	2,57	30

\*Solvent sistemini oluşturan katkıların oranları kendi içinde her reçete için farklıdır

Hazırlanan reçetelerden şerit dökümü yapılmış bazı numunelere ait fotoğraflar aşağıdaki gibidir (Şekil 6.23).

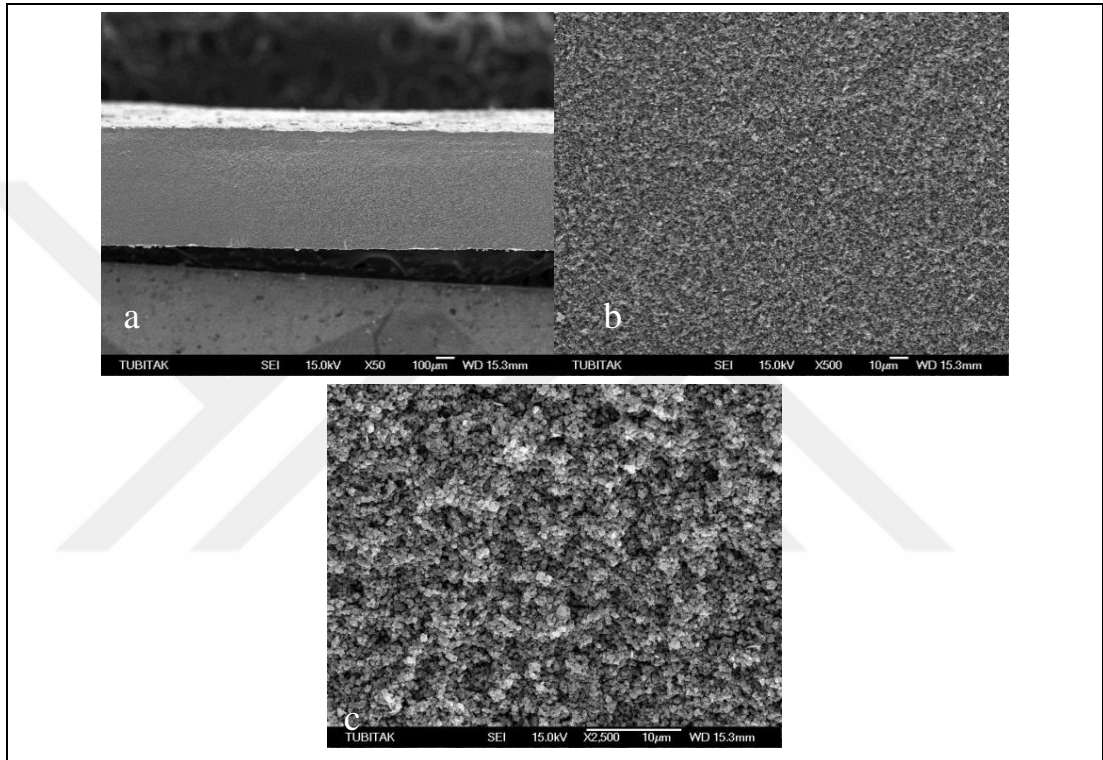


Şekil 6.23. Seçilen reçetelere ait döküm görüntüleri

Belirlenen reçetelere göre hazırlanan toz karışımı uygun solvent sistemi ile GlenMill değirmende polietilen kap içerisinde 24 saat süreyle karıştırılmıştır. Daha sonra,

manyetik karıştırıcıda karıştırılmaya devam edilmiştir. Döküme uygun bir akışkanlığa geldiğinde döküm işlemi gerçekleştirilmiştir.

Döküm işleminin ardından laminasyon işlemi yapılmıştır. Lamine edilmiş şeritlerden oluşan numuneler preslendikten Protherm fırında 1000°C’de 1 saat süreyle bağlayıcı giderme ve ardından sinterleme işlemine tabi tutulmuştur. Seçilen reçetelere ait numunelerin SEM görüntüleri Şekil 6.24-6.32’de verilmiştir.

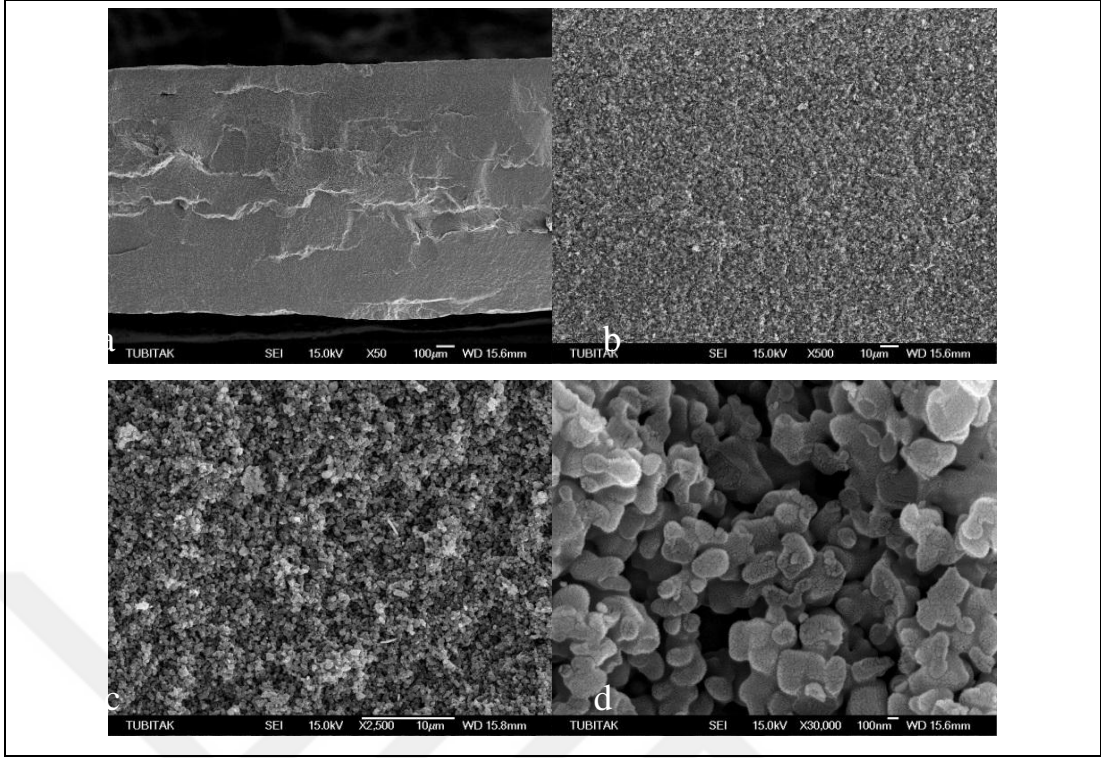


Şekil 6.24. YT-01 kodlu numuneye ait SEM görüntüleri a) x50 b) x500 c) x2.500

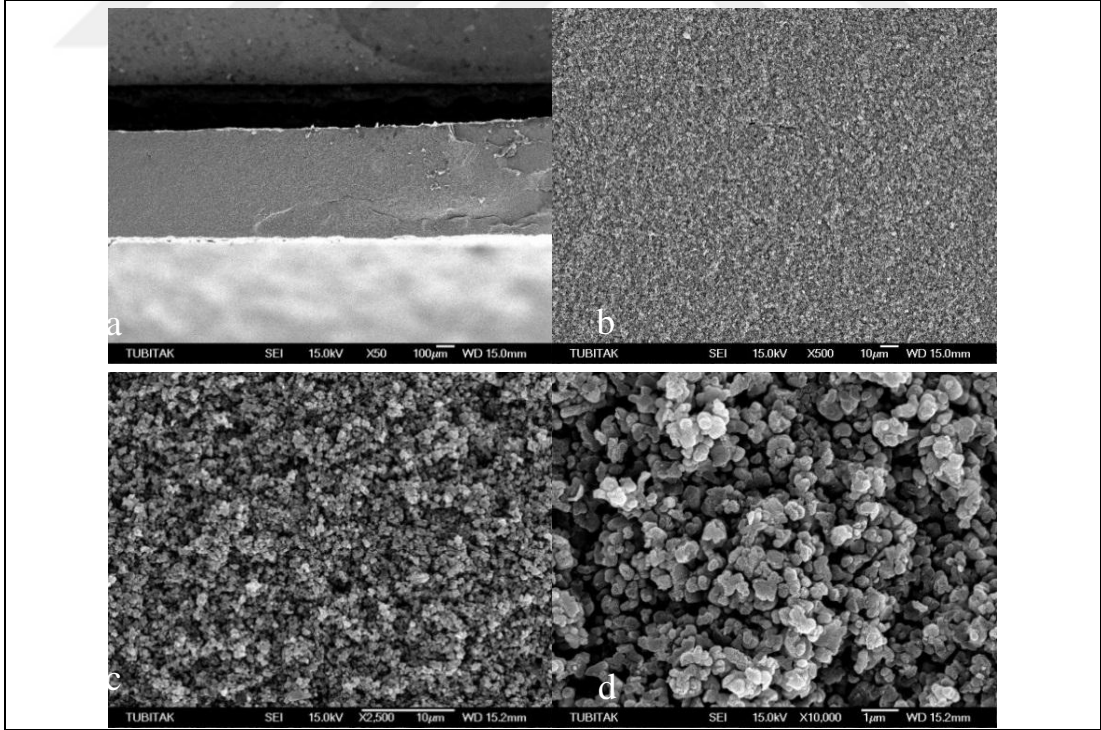
Solvent bazlı YT-01 nolu reçeteye ait numunenin hava atmosferinde sinterlenmesi sonucu elde edilen görünümü Şekil 6.24’de verilmiştir. Elde edilen numunenin şeritler arasında kopukluklar içermediği ve bir miktar porozite içerdiği görülmektedir.

Solvent bazlı YT-02 nolu reçeteye ait numunenin hava atmosferinde sinterlenmesi sonucu elde edilen görünümü Şekil 6.25’de verilmiştir. YT-01 nolu numuneye göre katı miktarı artırılarak hazırlanmış olan numunelerde sinterleme sonrası homojen bir yapı ve genel olarak şeritler arasında bütünlük oluştuğu görülmüştür. Bölgesel olarak şeritler arası bağlanmanın olmadığı yerler bulunmaktadır. Elde edilen numunenin bir miktar porozite içerdiği görülmektedir.



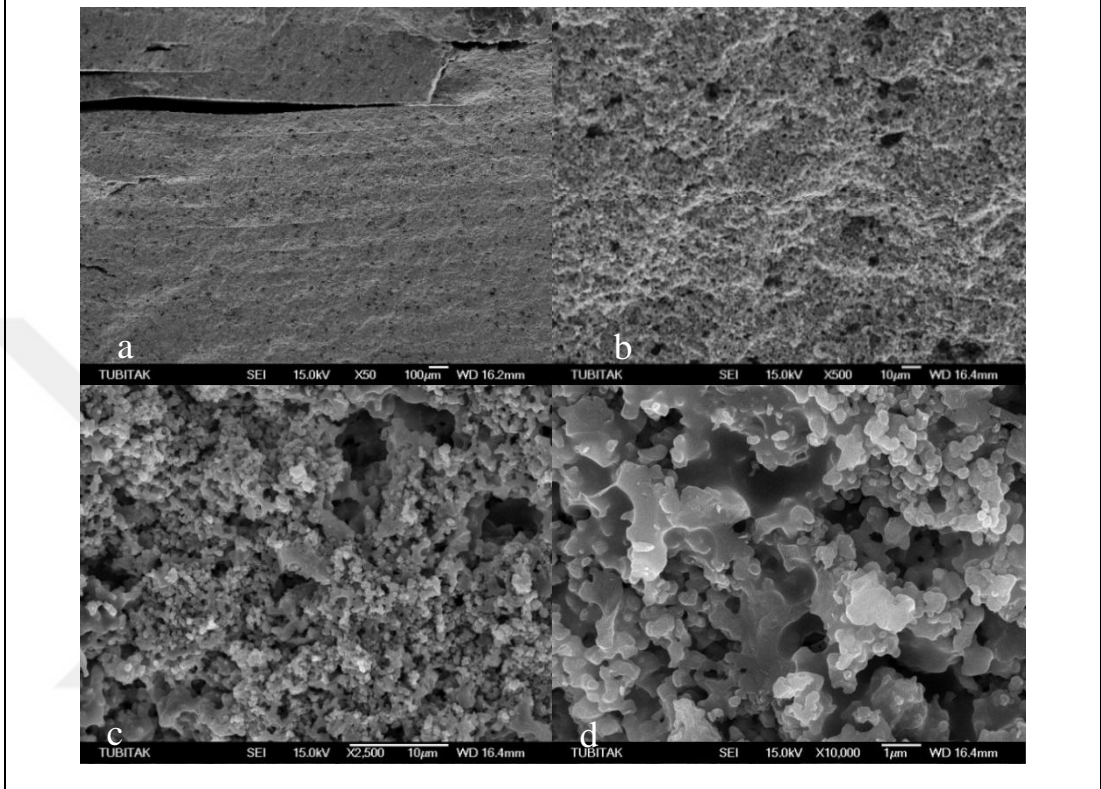


Şekil 6.25. YT-02 kodlu numuneye ait SEM görüntüleri a) x50 b) x500 c) x2.500 d) x30.000



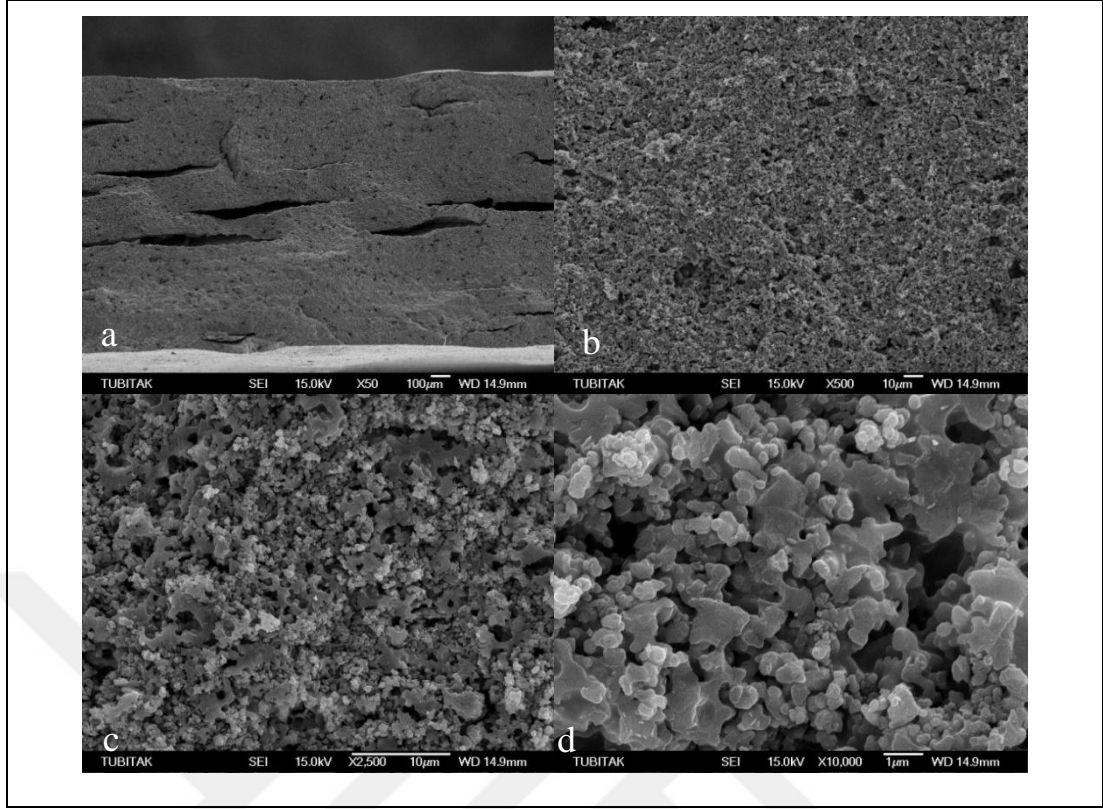
Şekil 6.26. YT-03 kodlu numuneye ait SEM görüntüleri a) x50 b) x500 c) x2.500 d) x10.000

Solvent bazlı YT-03 nolu reçeteye ait numunenin hava atmosferinde sinterlenmesi sonucu elde edilen görünümü Şekil 6.26'da verilmiştir. YT-02'ye göre katı miktarı arttırılmış olan numunede şeritler arasında bağlanmanın gerçekleştiği ve ayrışma olmadığı görülmektedir.



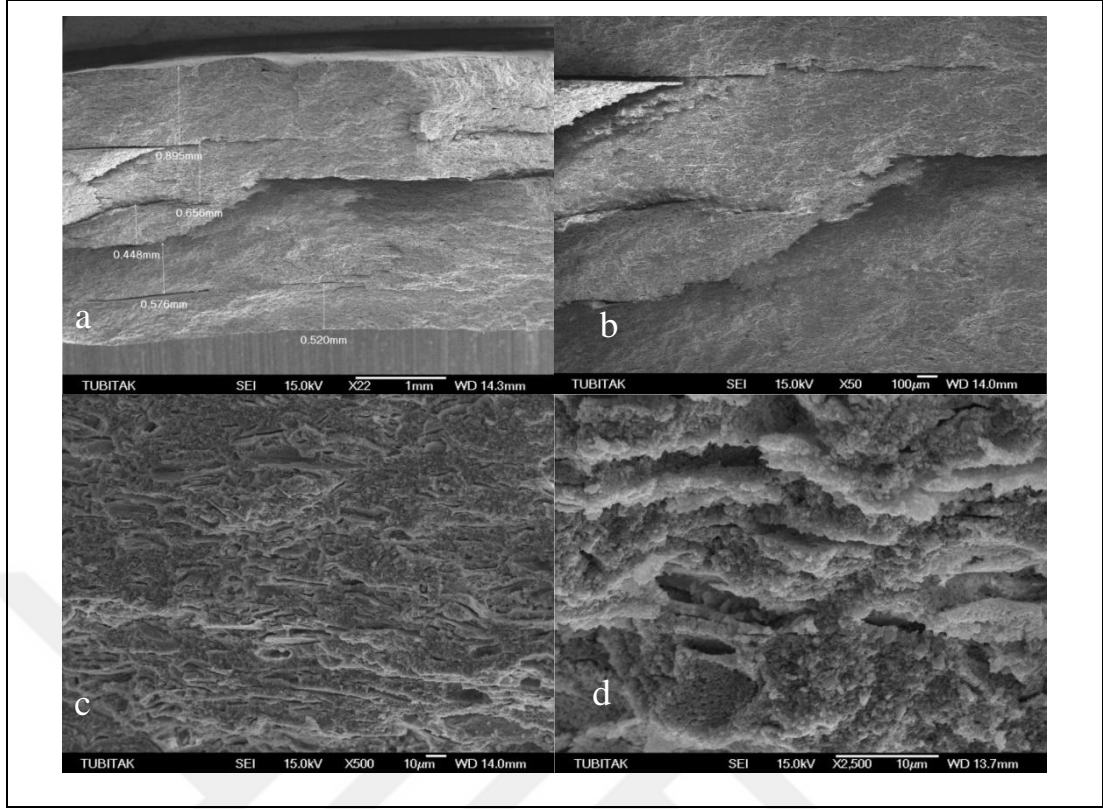
Şekil 6.27. YT-04 kodlu numuneye ait SEM görüntüleri a) x50 b) x500 c) x2.500 d) x10.000

Sinterlemeye yardımcı katkı içeren solvent bazlı YT-04 nolu reçeteye ait numunenin hava atmosferinde sinterlenmesi sonucu elde edilen görünümü Şekil 6.27'de verilmiştir. SEM görüntülerinde 50x büyütmede şeritler arasında oldukça fazla ayrışma ve çatlakların olduğu görülmektedir. Sinterlemenin yeterli olmamasının bir etkisi olarak çok sayıda boşluk içermektedir.



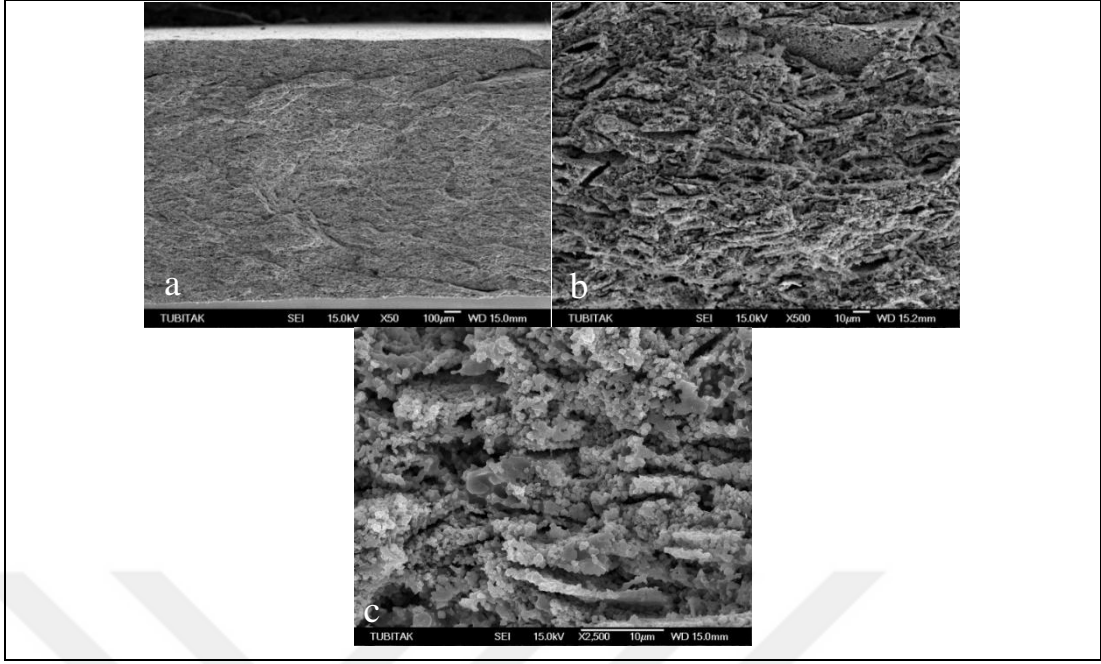
Şekil 6.28. YT-05 kodlu numuneye ait SEM görüntüleri a) x50 b) x500 c) x2.500 d) x10.000

Sinterlemeye yardımcı katkı içeren solvent bazlı YT-05 nolu reçeteye ait numunenin hava atmosferinde sinterlenmesi sonucu elde edilen görünümü Şekil 6.28'de verilmiştir. 50x büyütmede bakıldığında şeritler arasında bağlanmanın sağlanamadığı ve katmanların bölgesel olarak tam olarak birleşmediği fakat sinterleşme katkılarının olumlu etkide bulunduğu görülmüştür. Sinterlenme tamamlanmadığı için çok sayıda boşluk oluştuğu gözlenmektedir. Ayrıca, YT-04 kodlu numunelerle kıyaslandığında bağlayıcı miktarının az olmasından dolayı lamine edilmiş şeritler arasında ayrışmalar gözlemlenmiştir.



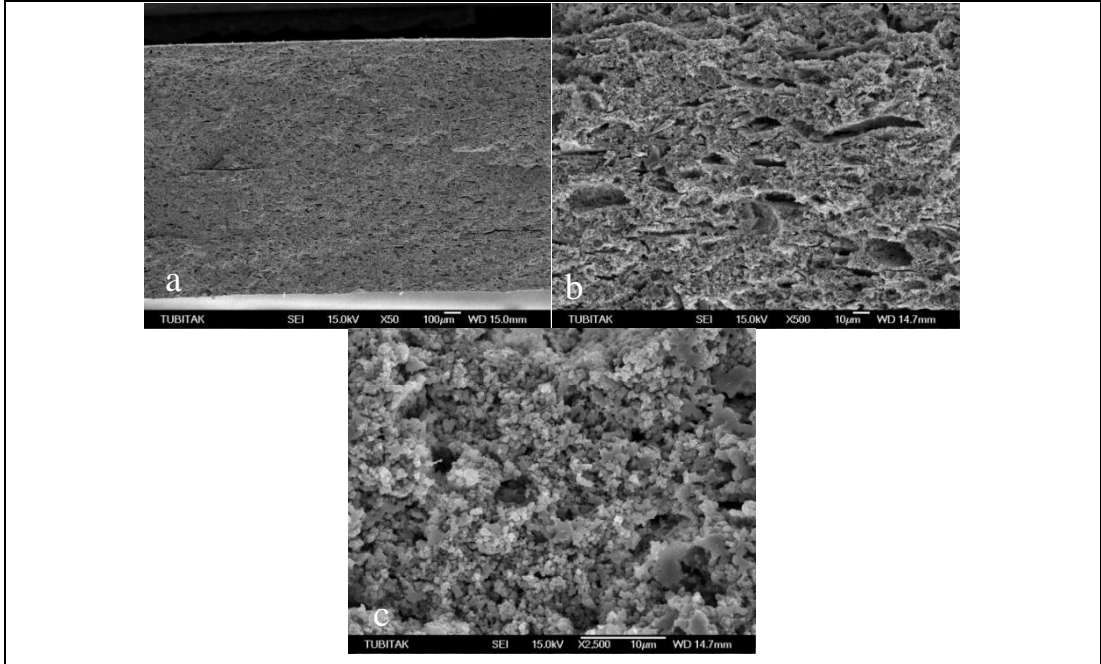
Şekil 6.29. YT-06 kodlu CIP ile hazırlanmış numuneye ait SEM görüntüleri a) x22 b) x50 c) x500 d) x2.500

Şekil 6.29’da görülen CIP ile preslenmiş YT-06 numunelerinde lamine edilen katmanlar arasında kısmi bağlantılar olduğu ve bir bütünlük elde edilemediği görülmüştür. Şeritlerin kısmi bağlanmalarla birlikte kalınlıklarının yaklaşık olarak 450 µm-900 µm civarında olduğu görülmektedir.



Şekil 6.30. YT-07 kodlu numuneye ait SEM görüntüleri a) x50 b) x500 c) x2.500

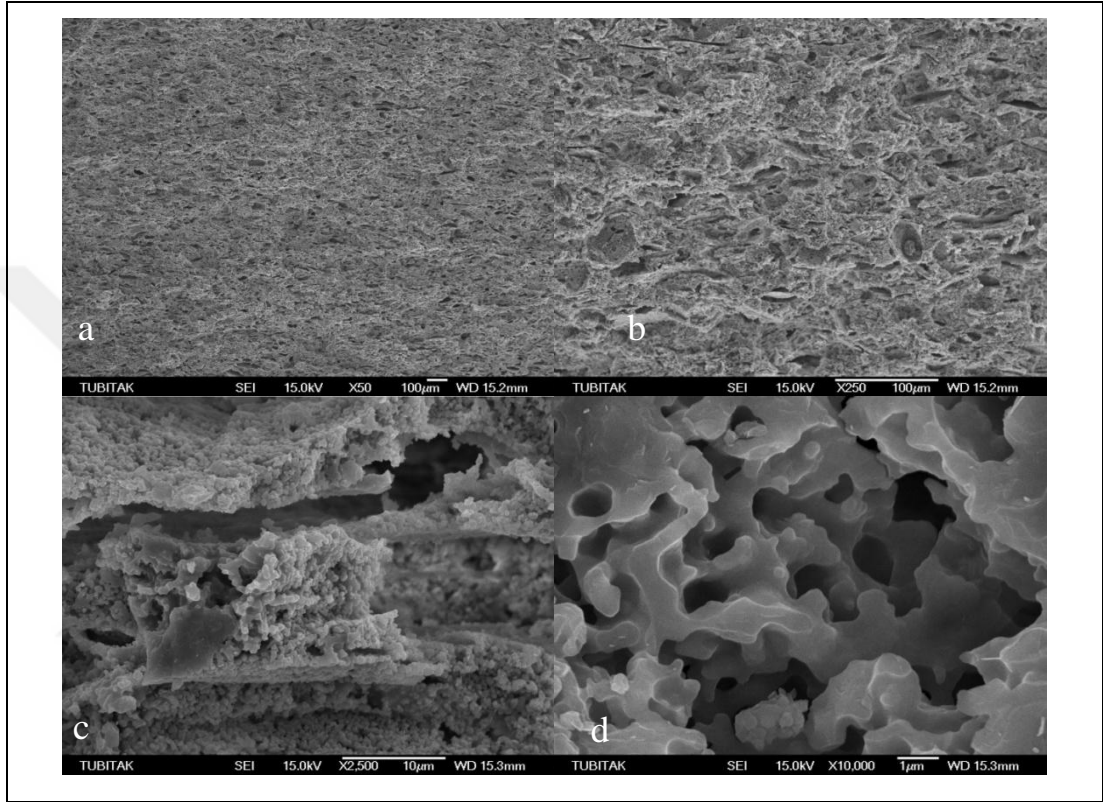
Sinterlemeye yardımcı katkı ve gözenek yapıcı Grafit A (ağ. % 8,85) içeren solvent bazlı YT-07 nolu reçeteye ait numunenin hava atmosferinde sinterlenmesi sonucu elde edilen görünüşleri Şekil 6.30’da verilmiştir. Elde edilen numune poroz yapıya sahip olsa da boşluk yapısının istenen şekilde olmadığı görülmüştür.



Şekil 6.31. YT-08 kodlu numuneye ait SEM görüntüleri a) x50 b) x500 c) x2.500



Sinterlemeye yardımcı katkı ve gözenek yapıcı Grafit V (ağ. % 9,10) içeren solvent bazlı YT-08 nolu reçeteye ait numunenin hava atmosferinde sinterlenmesi sonucu elde edilen görünümü Şekil 6.31’de verilmiştir. Elde edilen numunede farklı büyüklüklerde boşluklar bulunmaktadır. Sinterlenmenin bölgesel olarak gerçekleştiği görülmüştür. Karışımın homojen olmadığı söylenebilir.

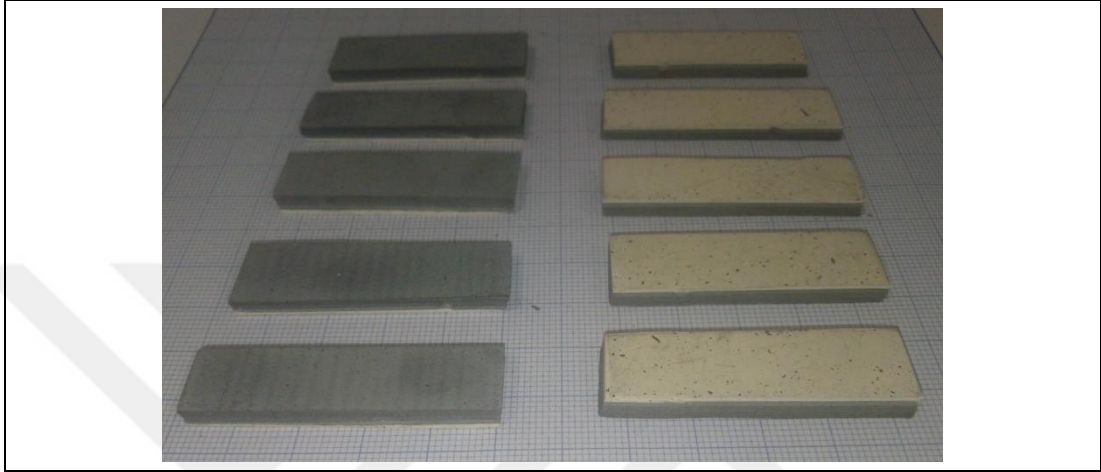


Şekil 6.32. YT-09 kodlu numuneye ait SEM görüntüleri a) x50 b) x250 c) x2.500 d) x10.000

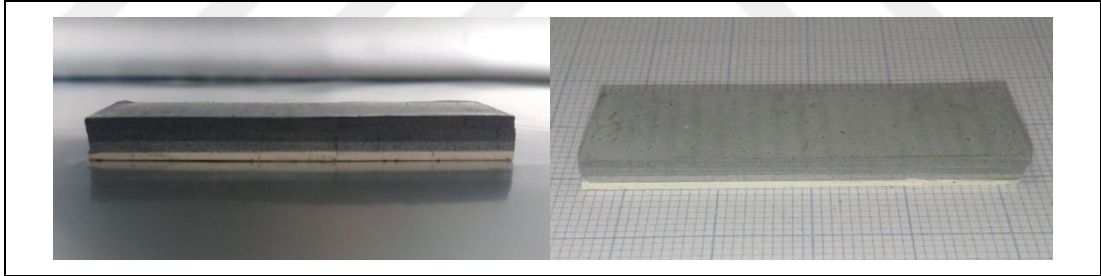
Porozite yapıcı katkı olarak % 15 Grafit V içeren reçete ile hazırlanmış YT-09 kodlu numunenin SEM görüntüleri Şekil 6.32’de verilmiştir. Şeritlerin sinterleme işlemi sonrasında bir bütünlük oluşturduğu ve ayrışmalar olmadığı görülmektedir. Por yapıcı olarak kullanılan grafitin istenen boşluk yapısını oluşturduğu görülmüştür. Fakat homojenliğin sağlanması gerekmektedir.

En iyi sonucu veren reçete YT-10 nolu solvent bazlı reçete olup; farklı por katkıları içeren katmanlarla fonksiyonel hale getirilmiştir. % 0, % 8, % 15, % 20, % 25 ve % 30 oranlarında por yapıcı ilave edilerek farklı miktarlarda por içeren şeritler hazırlanmıştır. Hazırlanan şeritler, por katkısı içermeyen şeritten başlayarak en fazla miktarda por yapıcı içeren şerite doğru kademeli olarak üst üste lamine edilip soğuk

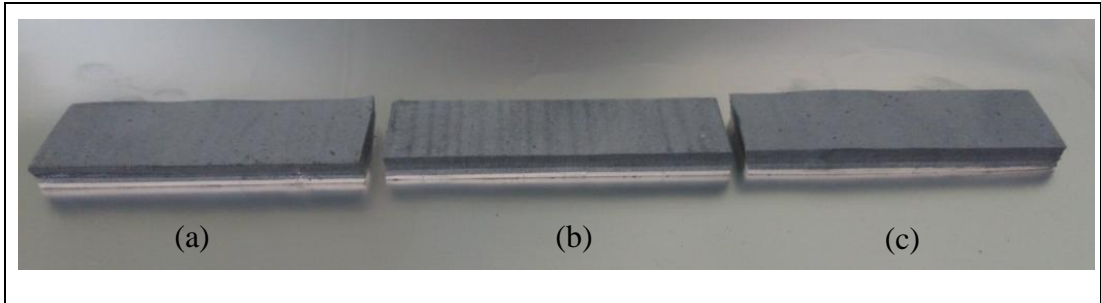
izostatik preste 3 farklı basınçta preslenmiştir. Preslenen numunelere 800 °C'de bağlayıcı giderme işlemi yapılmıştır. Ardından 1300 °C, 1400 °C, 1500 °C, 1600 °C'de sinterleme işlemine tabi tutulmuştur. Sinterlenen numunelere XRD ve SEM analizleri yapılmıştır. YT-10 reçetesine göre üretilen seramik numunelerin fotoğrafları Şekil 6.33-6.40'da verilmiştir.



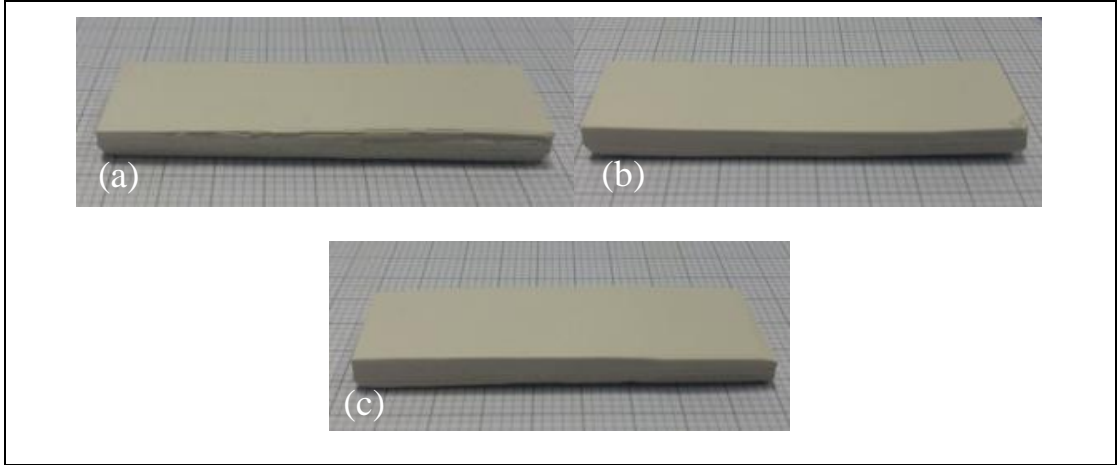
Şekil 6.33. YT-10 reçetesine göre şerit döküm yöntemi ile üretilen ve üst üste yığılarak elde edilen ham numuneler



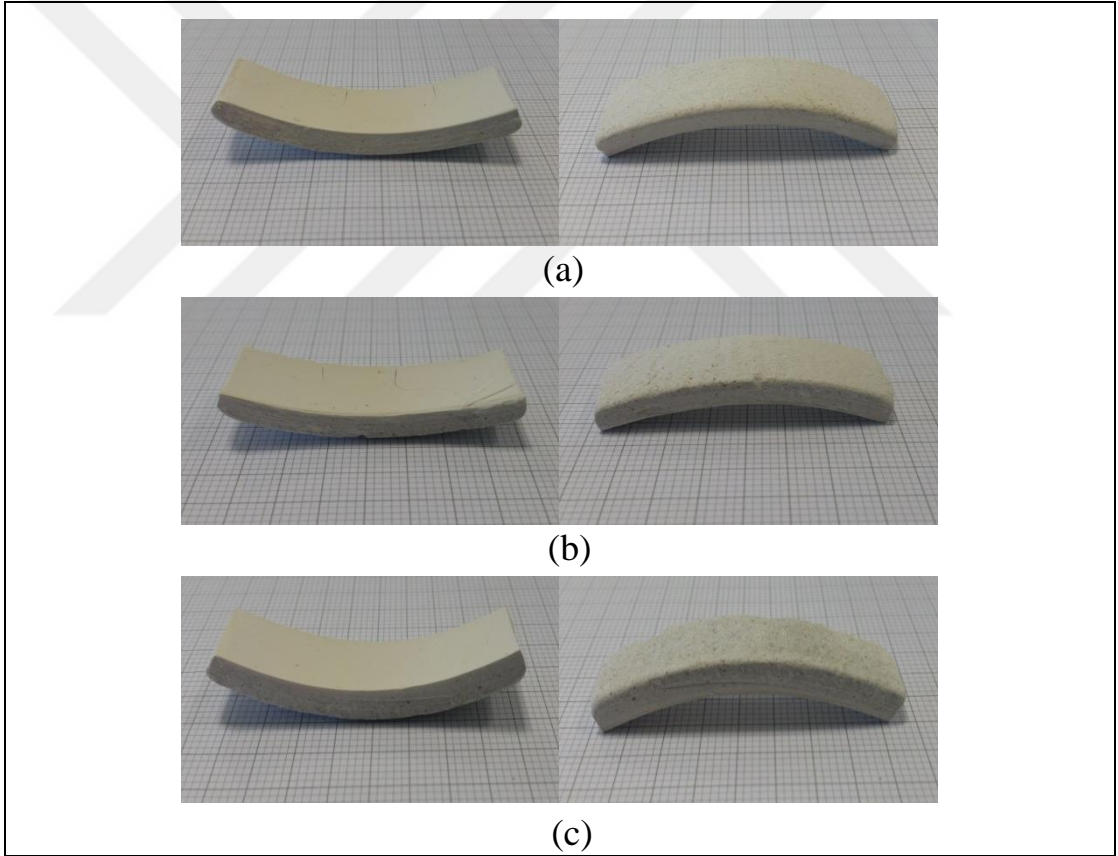
Şekil 6.34. 1000 bar basınçta CIP cihazında preslenmiş ham numune fotoğrafları



Şekil 6.35. CIP cihazında a) 1000 bar, b) 2000 bar ve c) 3000 bar basınçta preslenmiş ham numune fotoğrafları

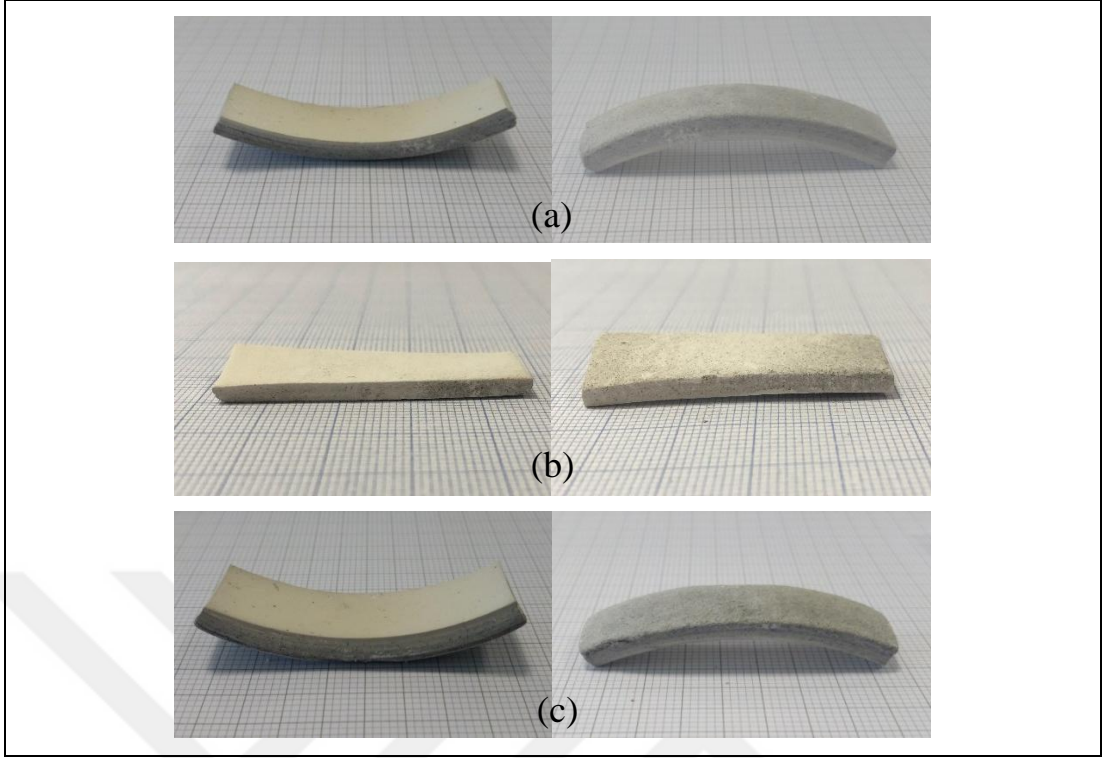


Şekil 6.36. CIP cihazında a) 1000 bar, b) 2000 bar ve c) 3000 bar basınçta preslenmiş ve bağlayıcı giderme işlemi yapılmış numune fotoğrafları

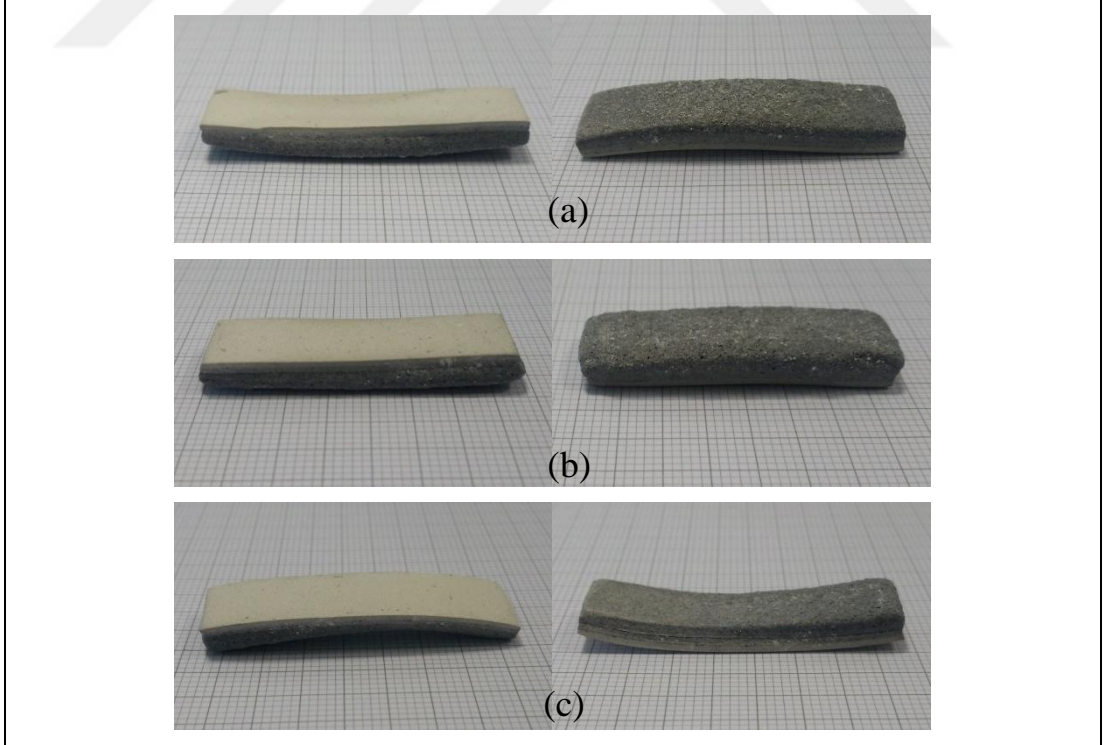


Şekil 6.37. CIP cihazında a) 1000 bar, b) 2000 bar ve c) 3000 bar basınçta preslenmiş ve 1300°C’de sinterlenmiş numune fotoğrafları





Şekil 6.38. CIP cihazında a) 1000 bar, b) 2000 bar ve c) 3000 bar basınçta preslenmiş ve 1400 °C’de sinterlenmiş numune fotoğrafları



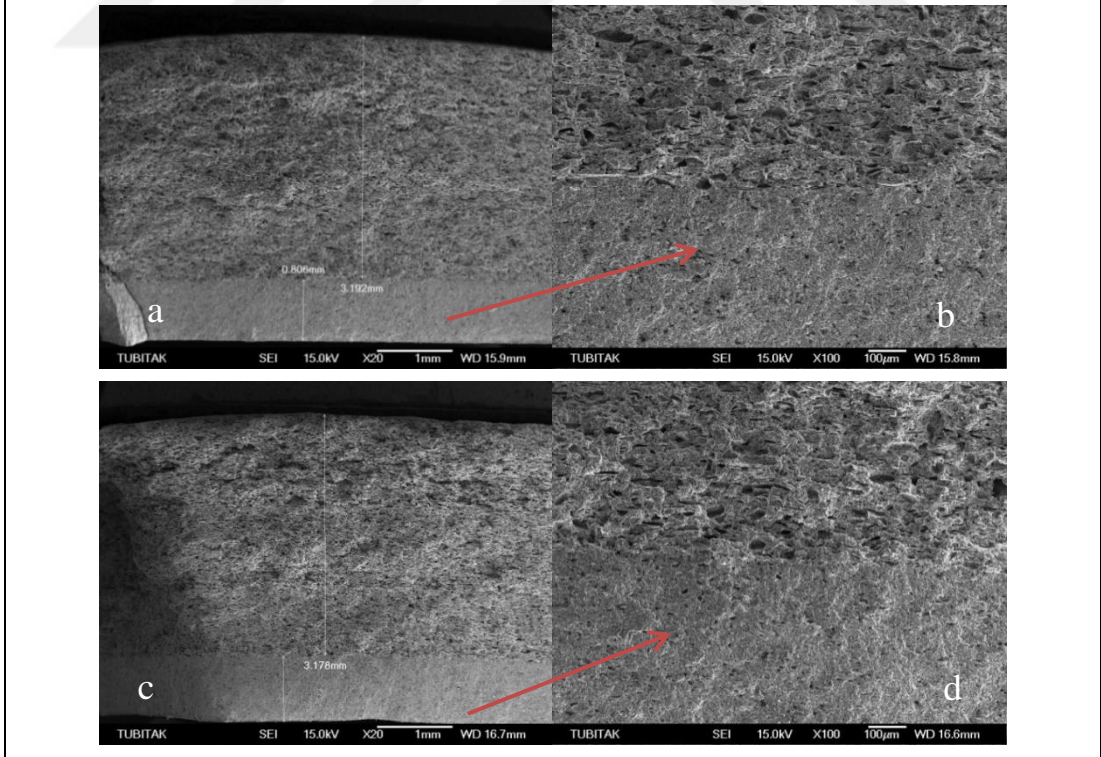
Şekil 6.39. CIP cihazında a) 1000 bar, b) 2000 bar ve c) 3000 bar basınçta preslenmiş ve 1500 °C’de sinterlenmiş numune fotoğrafları

Şekil 6.40’da görüldüğü gibi, 3000 barda preslenen ve 1600 °C’de sinterlenen numunede por yapıcı miktarının yüksek olduğu şeritlerde gaz çıkışına bağlı olarak kaynama görüntüsü ve yoğun şekilde boşluklar oluşmuştur.



Şekil 6.40. CIP cihazında 3000 bar basınçta preslenmiş ve 1600 °C’de sinterlenmiş numune fotoğrafları

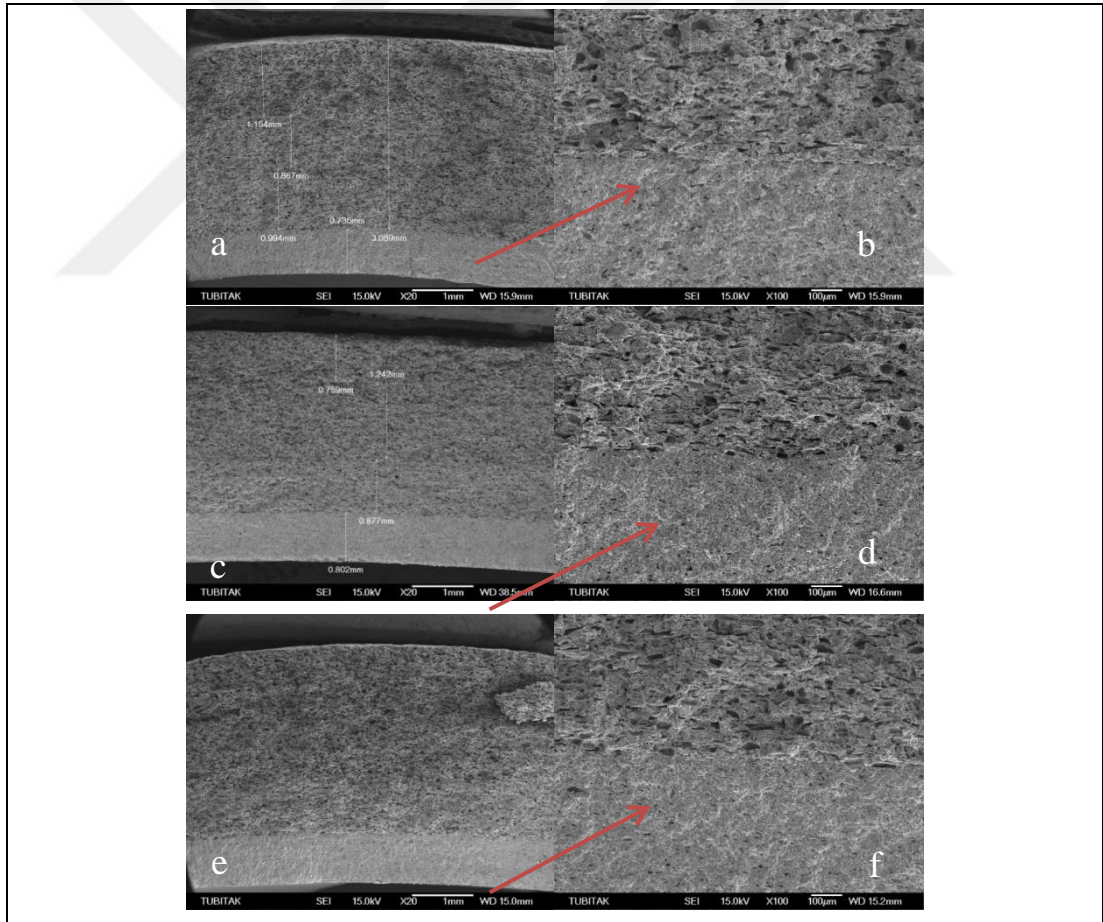
Farklı sıcaklıklarda sinterleme sonrası numunelerin elektron mikroskobu (SEM) incelemelerinde, numunelerin ara yüzeyine ait kesitinden görüntü alınarak tabakalı yapı, tabakaların birbirleriyle bağlanması, oluşan porların boyutları, geometrisi, tane boyutları ve sinterlenmenin gelişimi gibi incelemeler yapılmıştır. Bu incelemelere göre elde edilen sonuçlar Şekil 6.41-6.45’te verilmiştir.



Şekil 6.41. CIP cihazında preslenmiş 1300 °C’de sinterlenmiş numunelere ait SEM görüntüleri a) 1000 bar x20 b) 1000 bar x100 c) 2000 bar x20 d) 2000 bar x100

1000 bar basınçta CIP cihazında preslenen ve 1300 °C’de sinterlenen numunelere ait SEM görüntülerine bakıldığında çok tabakalı numunenin por yapıcı içermeyen ve por yapıcı içeren kısımlara ayrışacak şekilde iki ayrı bölge görülmektedir. Poroz şeritler kendi aralarında bütünleşmiş tek bir yapı oluşturmuştur. 100x büyütmedeki SEM görüntüsüne göre, yoğun kısım ile por içeren kısım kesintisiz yani süreklilik gösteren bir şekilde bağ kurmuştur (Şekil 6.41 a, b).

2000 bar basınçta CIP cihazında preslenen ve 1300 °C’de sinterlenen numunelere ait SEM görüntülerinde yine poroz ve yoğun olmak üzere iki ayrı bölge olduğu bununla birlikte ara bölgede bağlanmanın kesintisiz olarak sağlandığı görülmüştür. Bu numunelerde 1000 bar basınçta preslenenlere göre daha yüksek basınç uygulandığı için por yapıcının uzaklaşması zorlaşmıştır (Şekil 6.41 c, d).

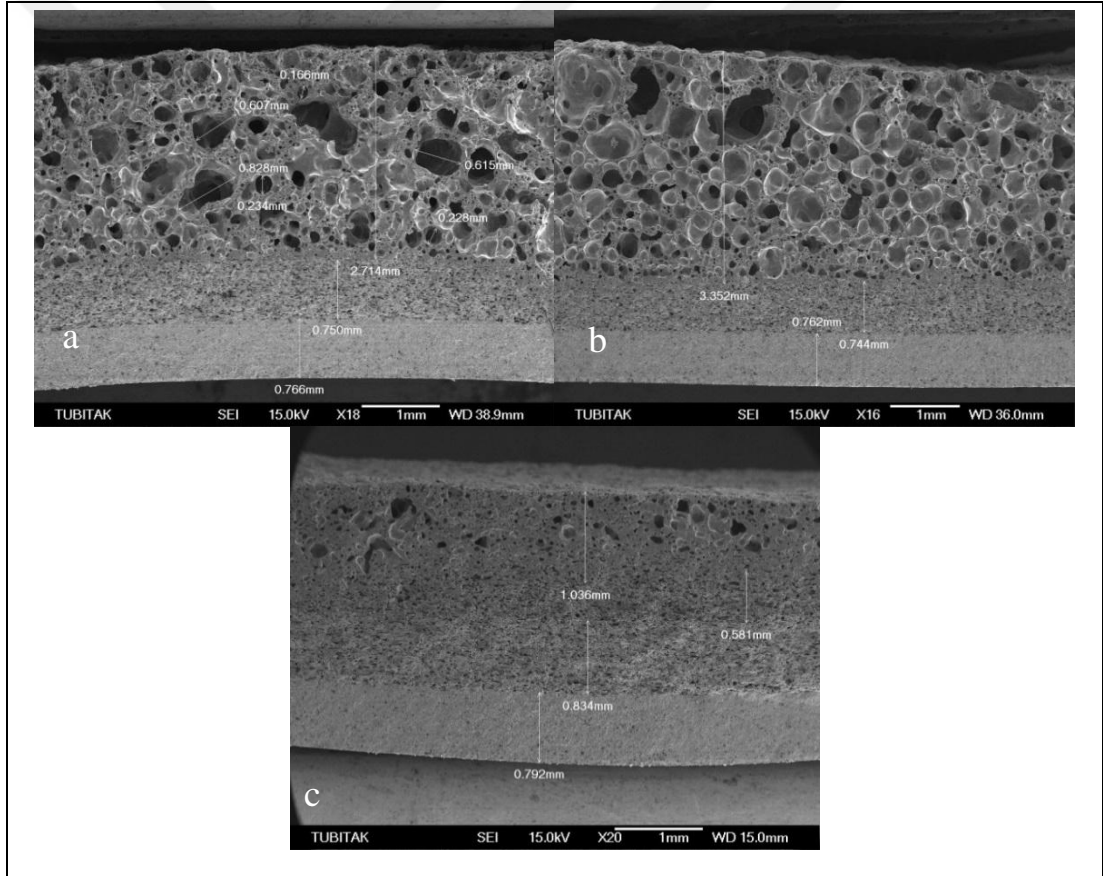


Şekil 6.42. CIP cihazında preslenmiş 1400 °C’de sinterlenmiş numunelere ait SEM görüntüleri a) 1000 bar x20 b) 1000 bar x100 c) 2000 bar x20 d) 2000 bar x100 e) 3000 bar x20 f) 3000 bar x100

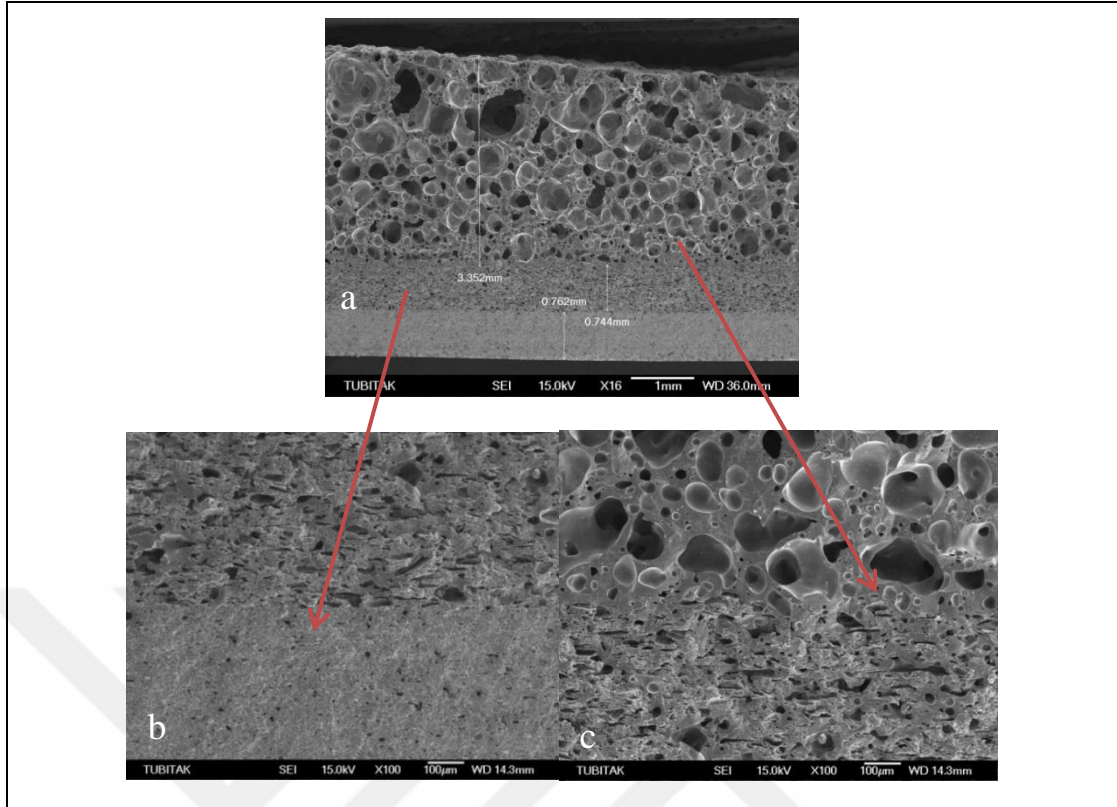


1000 bar basınçta CIP cihazında preslenen ve 1400 °C’de sinterlenen numunelere ait SEM görüntülerinde poroz ve yoğun bölgeler arasında kesintisiz bir bağlanmanın sağlandığı görülmüştür. Basınç artışı ile sıkışan şeritlerdeki por yapıcı katkının uzaklaşması zorlaşmaktadır (Şekil 6.42).

CIP cihazında 1000 bar, 2000 bar ve 3000 bar olmak üzere 3 farklı basınçta preslenmiş ve 1500 °C’de sinterlenmiş numunelere ait SEM görüntüleri Şekil 6.43’de verilmiştir. Por katkısının yüksek olduğu şeritlerde sinterleme sıcaklığının yüksek olması nedeniyle çok büyük porlar oluşmuştur. Kaynama görüntüsünü andıran bölgedeki bu düzensiz ve makro porlar nedeniyle denemelerde por katkısı miktarı düşük olarak kullanılmaya başlanmıştır.

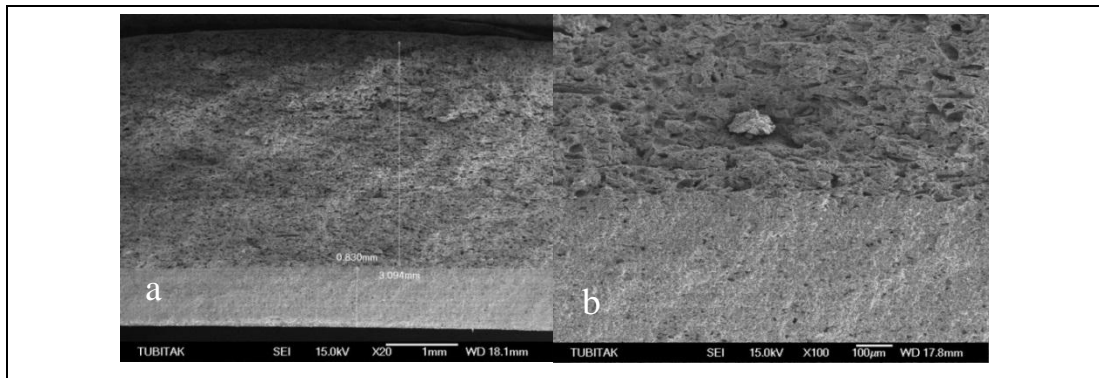


Şekil 6.43. CIP cihazında a) 1000 bar b) 2000 bar c) 3000 bar basınçta preslenmiş ve 1500 °C’de sinterlenmiş numunelere ait SEM görüntüleri



Şekil 6.44. CIP cihazında 2000 bar basınç altında preslenmiş 1500 °C’de sinterlenmiş numunenin ara yüzey SEM görüntüleri a) x16 b) x100 c) x100

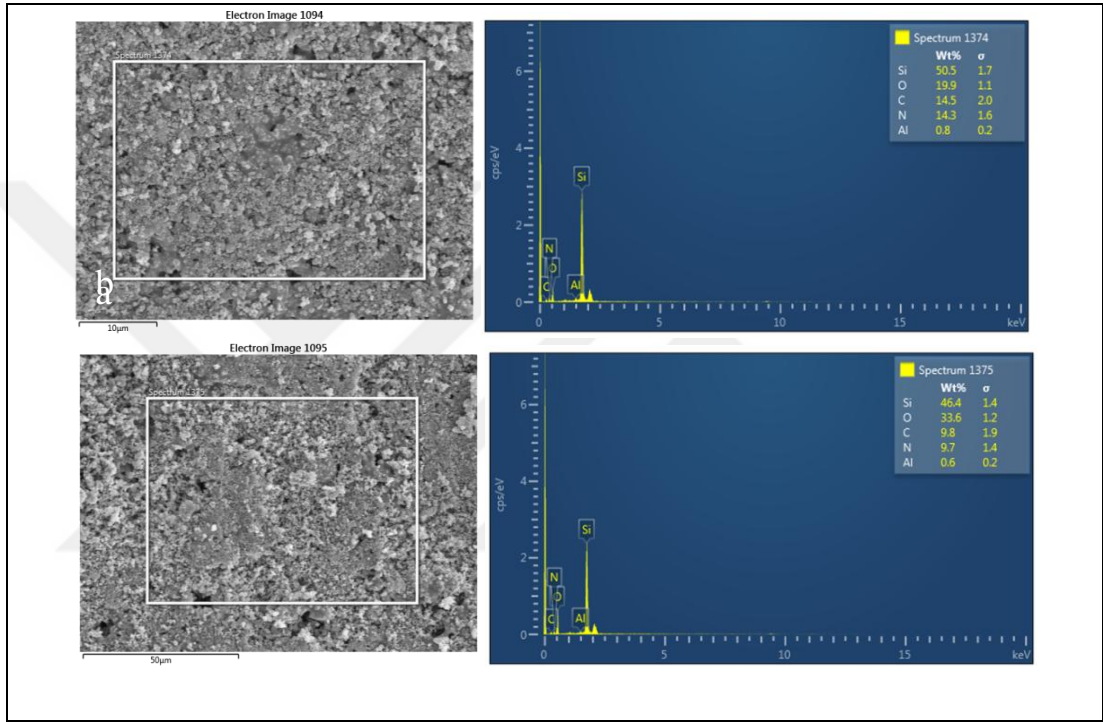
Şekil 6.44’de 1500 °C’de sinterlenen numunelerde üç ayrı bölge olduğu görülmüştür. Por katkısı içermeyen ve mikro/makro porlar içeren iki ayrı bölge ortaya çıkmıştır. Tüm arayüzeylerde kesintisiz bir bağlanmanın olduğu görülmektedir. Fakat bu boyutlarda porlar istenmediği için por katkısı miktarı azaltılarak çalışılmıştır.



Şekil 6.45. CIP cihazında 3000 bar basınçta preslenmiş ve 1600 °C’de sinterlenmiş numuneye ait SEM görüntüsü a) x20 b) x100

3000 bar basınçta preslenen ve 1600 °C’de sinterlenen numuneye ait mikroyapı görünümüne (Şekil 6.45) bakıldığında istenilen yapı elde edilememiştir. Ayrıca 1600 °C’de sinterlenen ve 1000 ile 2000 bar basınçta preslenen numunelerde çatlama ve parçalanma olduğu için SEM incelemesi yapılamamıştır.

3000 bar basınçta preslenen ve 1600 °C’de sinterlenen numunede yoğun ve porlu yüzeylere EDS analizi yapılmış olup sonuçlar Şekil 6.46’da verilmiştir.

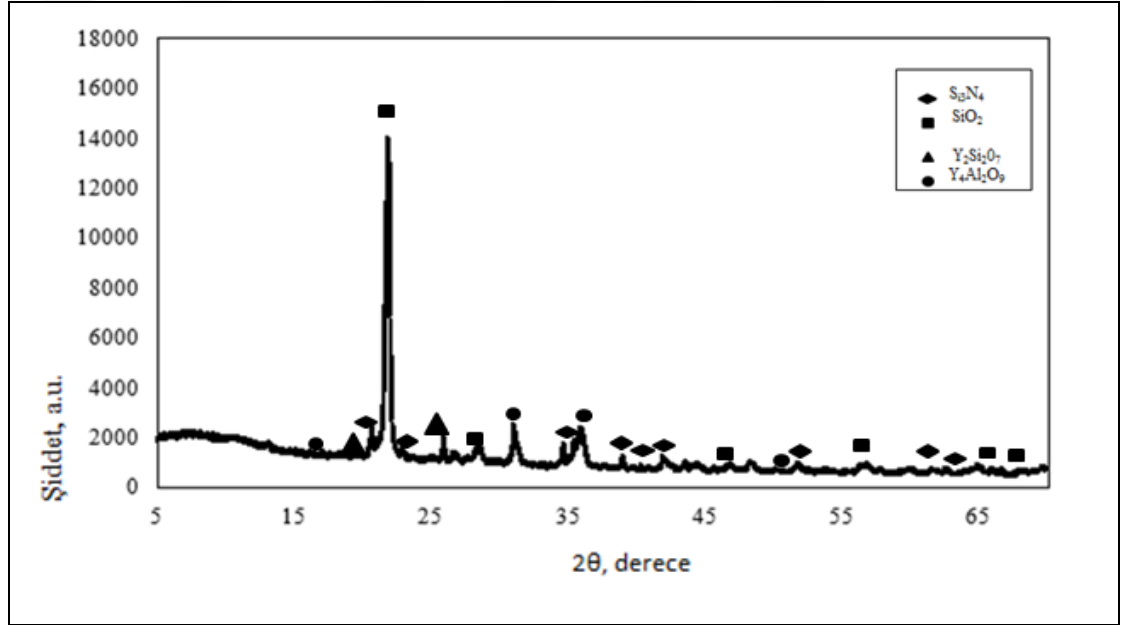


Şekil 6.46. CIP cihazında 3000 bar basınçta preslenmiş ve 1600 °C’de sinterlenmiş numunenin a) yoğun b) poroz yüzeylerine ait SEM görüntüsü ve EDS analizi

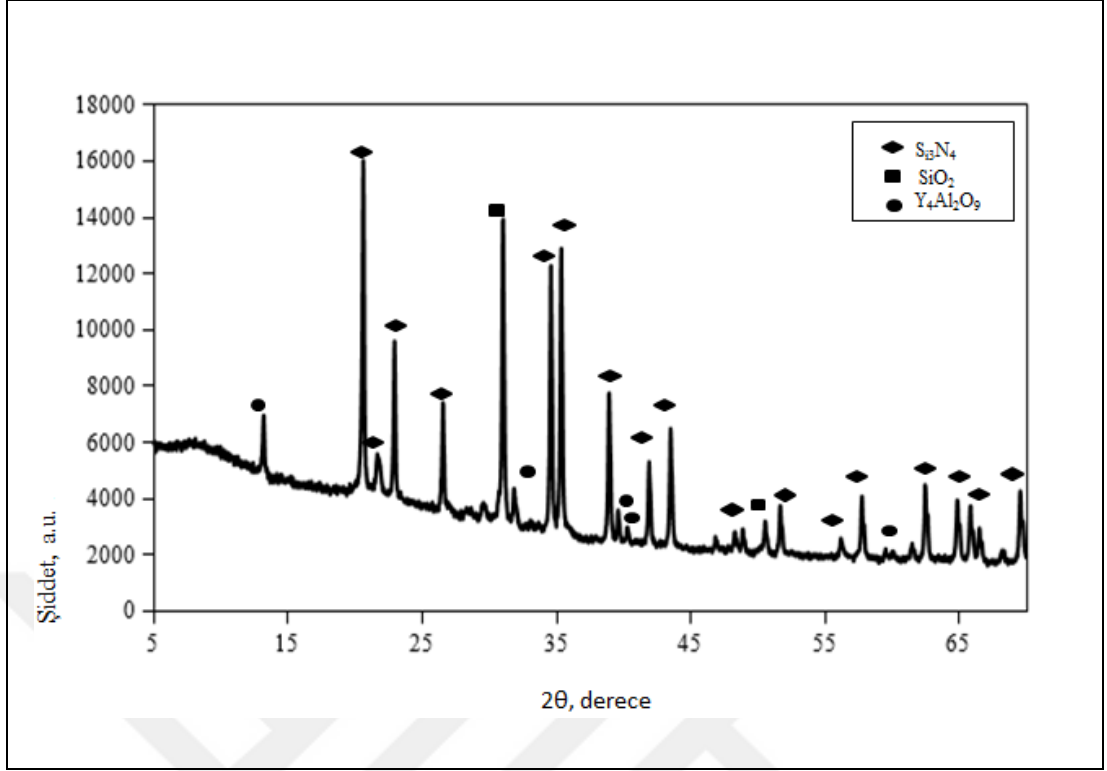
1300 °C, 1400 °C, 1500 °C, 1600 °C’de sinterleme işlemine tabi tutulan numunelere XRD analizleri yapılmıştır. Elde edilen XRD grafikleri Şekil 6.47-6.50’de verilmiştir. Farklı sinterleme sıcaklıklarına göre numunelerin SiO<sub>2</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Y<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> ve Y<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>9</sub> fazlarını içerdiği görülmüştür. XRD analizinde görülen fazlar ve ICDD PDF numaraları Tablo 6.7’de verilmiştir. Artan sıcaklığa bağlı olarak SiO<sub>2</sub> pik şiddeti azalmaktadır ve bunun yanı sıra numunelerde amorf faz yani camlaşmanın ortaya çıktığı görülmüştür.

Tablo 6.7. XRD analizi sonucunda elde edilen fazlar

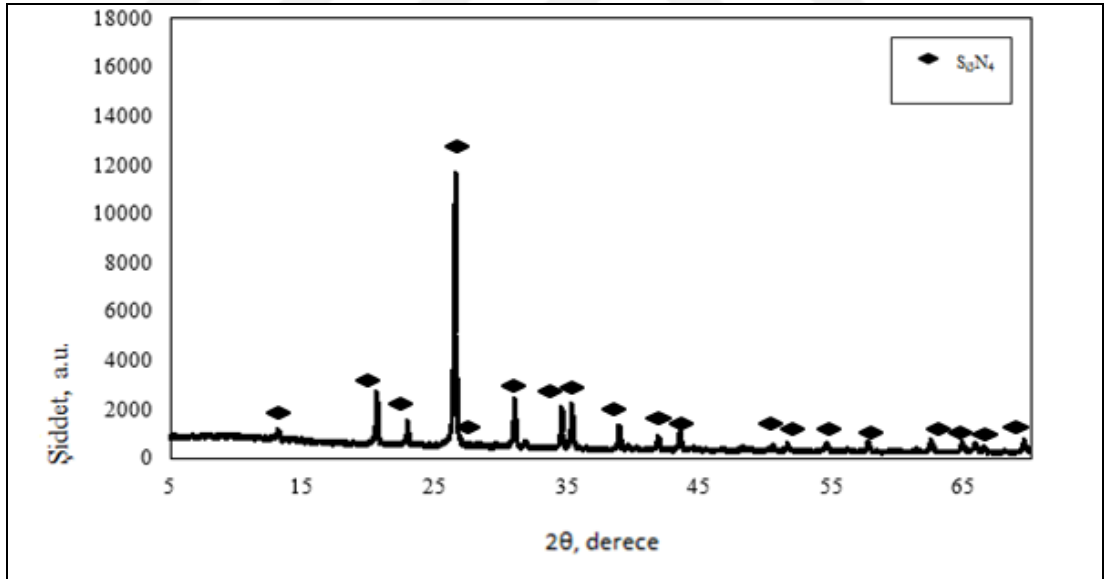
Numune Adı	Faz	Miktar	PDF No
1300 °C	Kristobalit, SiO <sub>2</sub>	% 83,4	39-1425
	Nierit, Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	% 13,8	4-5-5074
	İtriyum Silikat, Y <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	% 1,6	45-43
	İtriyum Alüminyum Oksit, Y <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>9</sub>	% 1,2	84-6878
1400 °C	Kristobalit, SiO <sub>2</sub>	% 1,0	39-1425
	Nierit, Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	% 97,6	4-5-5074
	İtriyum Alüminyum Oksit, Y <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>9</sub>	% 1,4	84-6878
1500 °C	Nierit, Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	% 100	4-5-5074
1600 °C	Nierit, Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	% 100	4-5-5074



Şekil 6.47. 1300 °C’de hava atmosferinde sinterlenmiş numuneye ait XRD grafiği

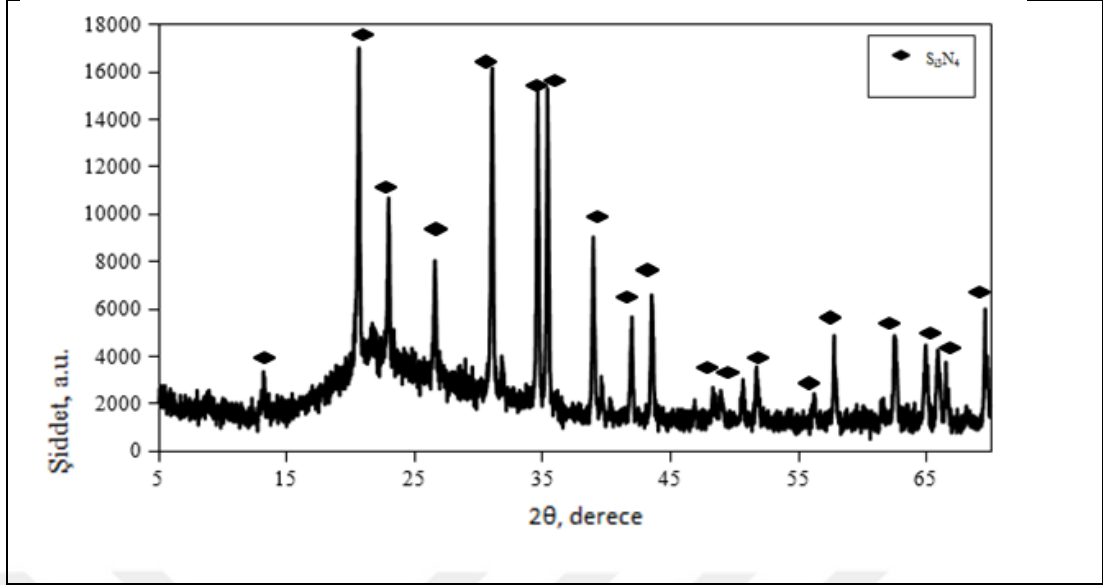


Şekil 6.48. 1400 °C’de hava atmosferinde sinterlenmiş numuneye ait XRD grafiği



Şekil 6.49. 1500 °C’de hava atmosferinde sinterlenmiş numuneye ait XRD grafiği





Şekil 6.50. 1600 °C’de hava atmosferinde sinterlenmiş numuneye ait XRD grafiği

1300 °C’de sinterlenen numunelerde elde edilen Rietveld analizine göre fazlar % 13,8 Nierit ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ), % 83,4 Kristobalit ( $\text{SiO}_2$ ), % 1,6 İtiryum Silikat ( $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ) ve % 1,2 İtiryum Alüminyum Oksit ( $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ )’tir. 1400 °C’de % 97,6 Nierit ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ), % 1,0 Kristobalit ( $\text{SiO}_2$ ) ve % 1,4 İtiryum Alüminyum Oksit ( $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ ) olmak üzere 3 faz bulunmaktadır. 1500 °C ve 1600 °C’de ise sadece % 100 Nierit ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) fazı mevcuttur.

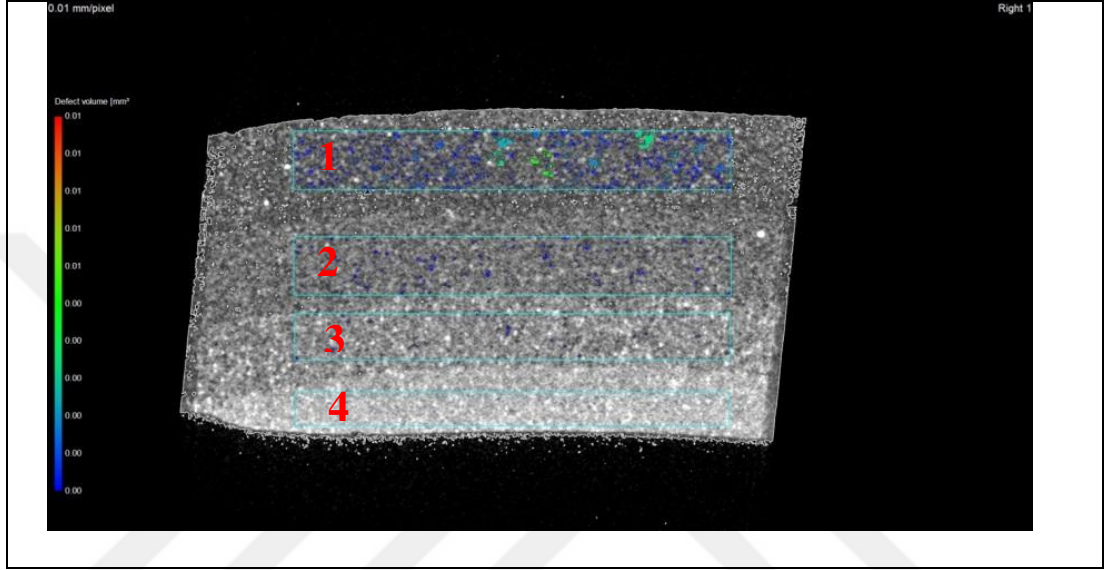
Bodišová ve arkadaşlarının yapmış olduğu hava sinter çalışmasında da ana faz Nierit yanında Kristobalit fazı da saptanmıştır. Düşük sinterleme sıcaklıklarında (1150 °C)  $\text{SiO}_2$  kristal fazda bulunmaz. Fakat  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ’ün 900 °C oksidasyonu esnasında amorf silika veya belli bir miktarda  $\text{SiO}_2$  olmasına rağmen XRD analiz limitinin altında (% 3 altında) olması durumunda saptanamaz. Daha yüksek sıcaklıklarda ise,  $\text{SiO}_2$  miktarı çok daha fazladır. Ayrıca amorf faz kısmen kristobalite dönüşür [59].

Plucknett’in yapmış olduğu çalışmada ise, sinter katkısı olarak  $\text{Y}_2\text{O}_3$  kullanılması durumunda ikincil faz olarak polimorfik bir faz olan  $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  fazı elde edilmiştir [51]. Rutkowski ve arkadaşlarının yapmış olduğu sıcak pres ile  $\text{Si}_3\text{N}_4$  üretim çalışmasında  $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$  (YAM) fazı elde edilmiştir [158].

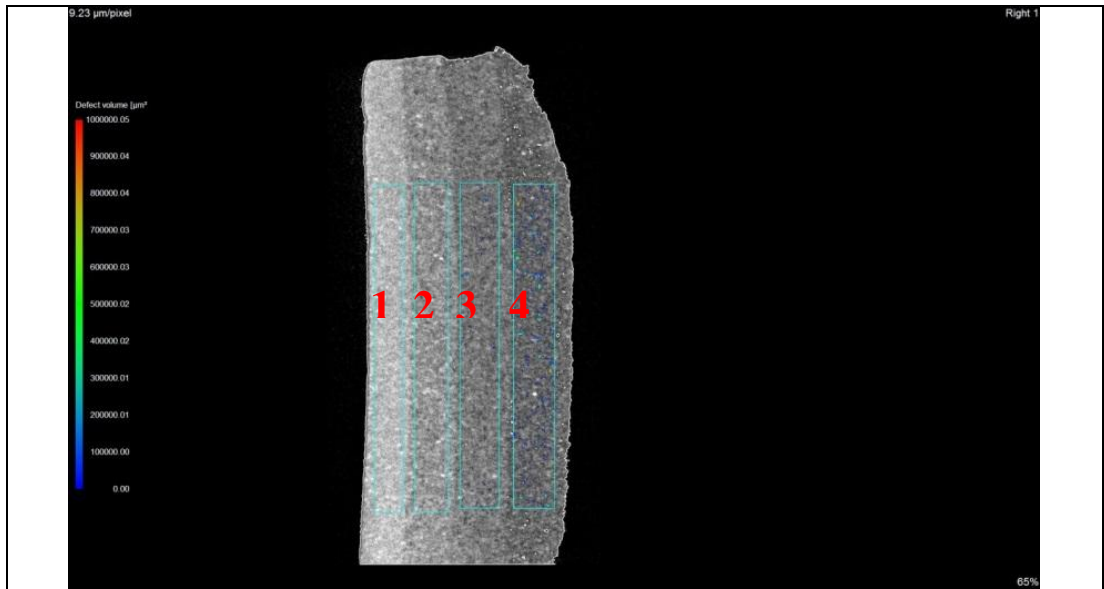
## 6.5. Şerit Döküm Yöntemi ile Üretilen Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Seramiklerin 3D Tomografik Ölçümleri

### 6.5.1. Katmaların görünümü

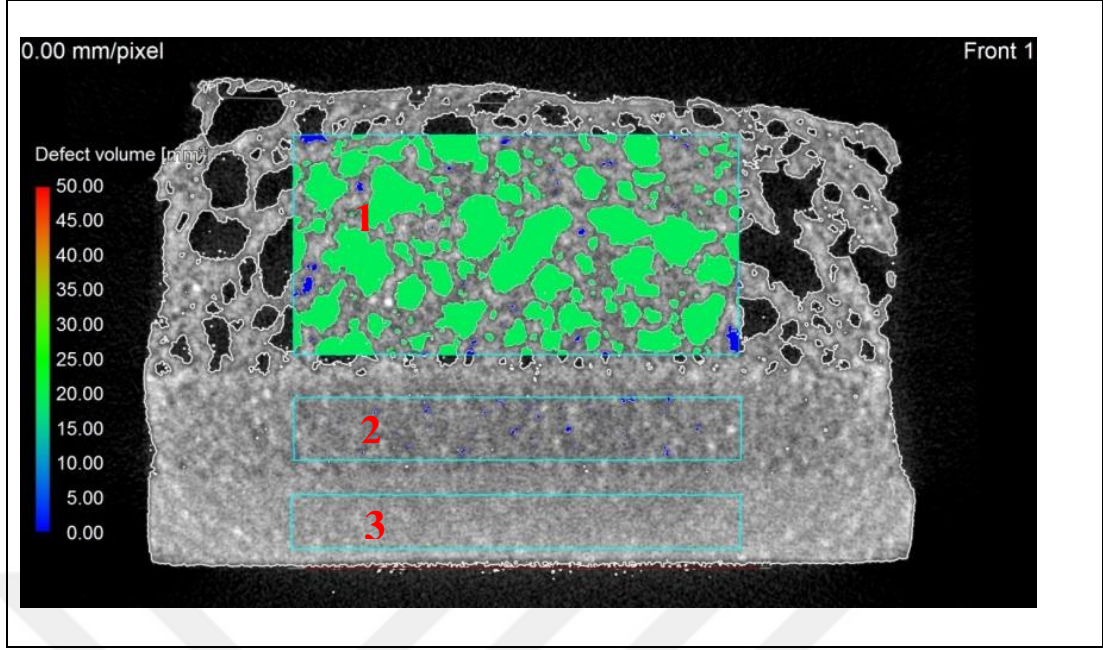
Şerit döküm yöntemi ile üretilmiş olan biyoseramik malzemenin farklı sıcaklıklara göre katmanlarının görünümü Şekil 6.51-6.53'te verilmiştir.



Şekil 6.51. 1300 °C'de sinterlenmiş numuneye ait 3D X-ışınımikrotomografi görüntüsü



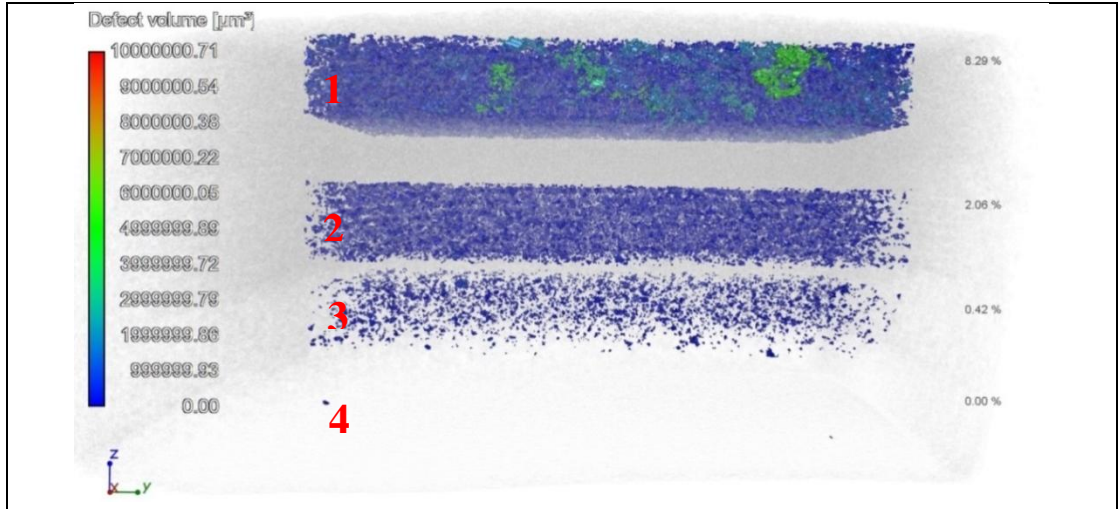
Şekil 6.52. 1400 °C'de sinterlenmiş numuneye ait 3D X-ışını mikrotomografi görüntüsü



Şekil 6.53. 1500 °C’de sinterlenmiş numuneye ait 3D X-ışını mikrotomografi görüntüsü

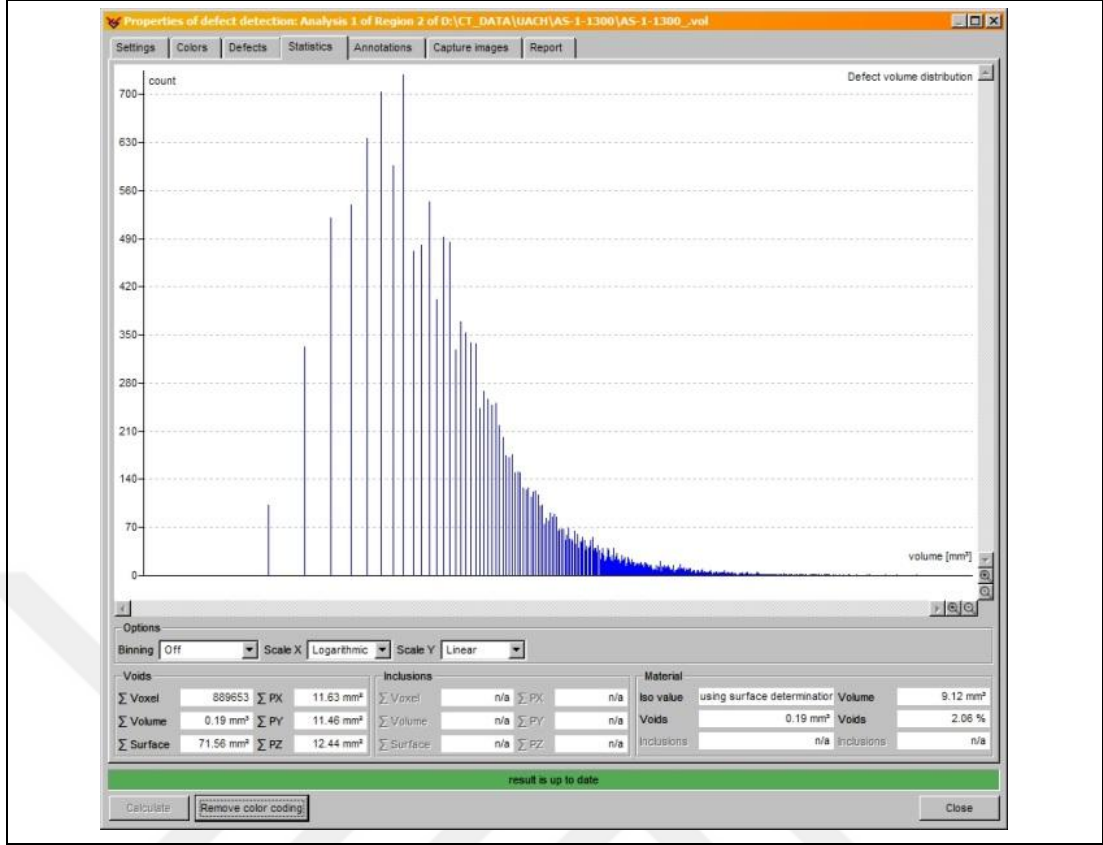
### 6.5.2. Sıcaklık değişimi ve bölgelere göre

1300 °C, 1400 °C ve 1500 °C’de sinterlenen numunelerin belirlenen bölgelerine göre özellik değişimleri Şekil 6.54-6.65’te verilmiştir. Elde edilen veriler ise Tablo 6.8’de detaylı olarak belirtilmiştir.



Şekil 6.54. 1300 °C’de sinterlenmiş numuneye ait porozitenin katmanlara göre dağılım görüntüsü

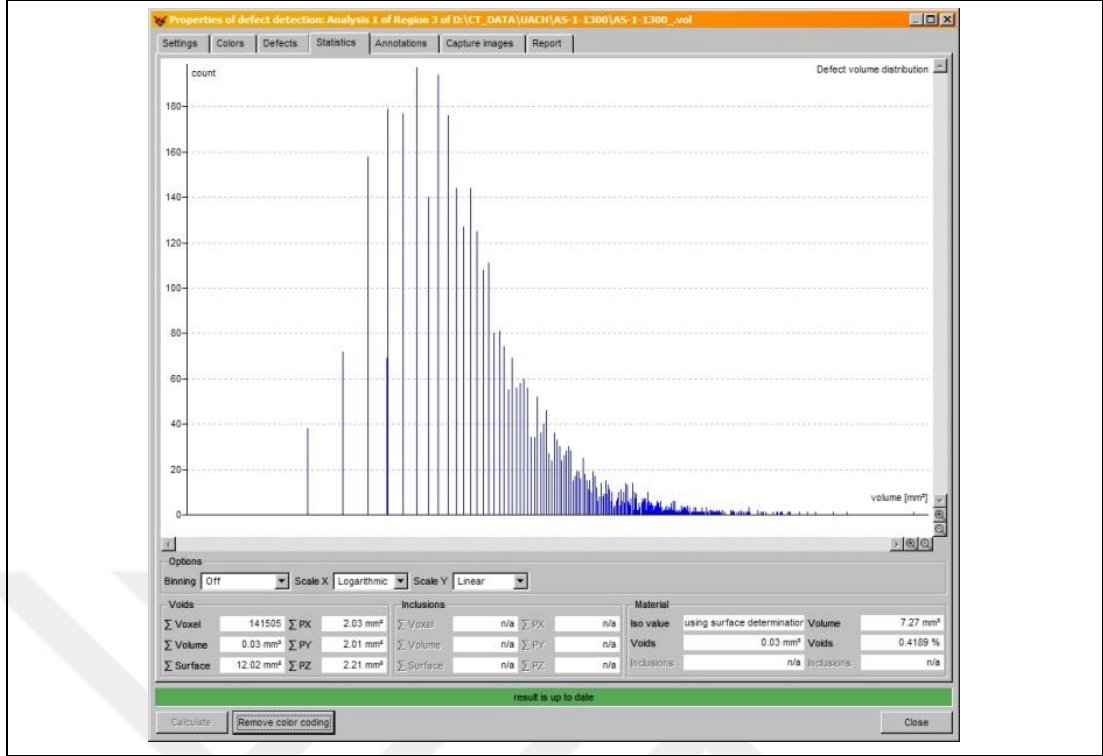




Şekil 6.56. 1300 °C’de sinterlenmiş numunenin 2. Bölgesine ait veriler

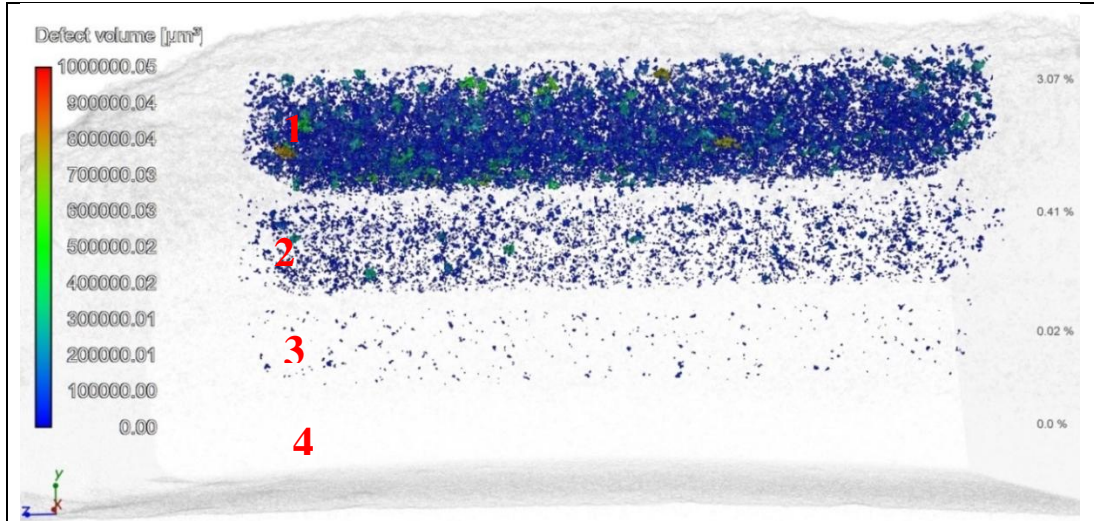
1300 °C’deki numunenin 2. Bölgesinde 9,12 mm<sup>3</sup> malzeme hacminde 0,19 mm<sup>3</sup> boşluk vardır (% 2,06). Bu boşluk hacmi yüzey alanı olarak 71,56 mm<sup>2</sup>’dir. Her 3 ekseninde (x, y, z) boşluk hacmi homojendir.



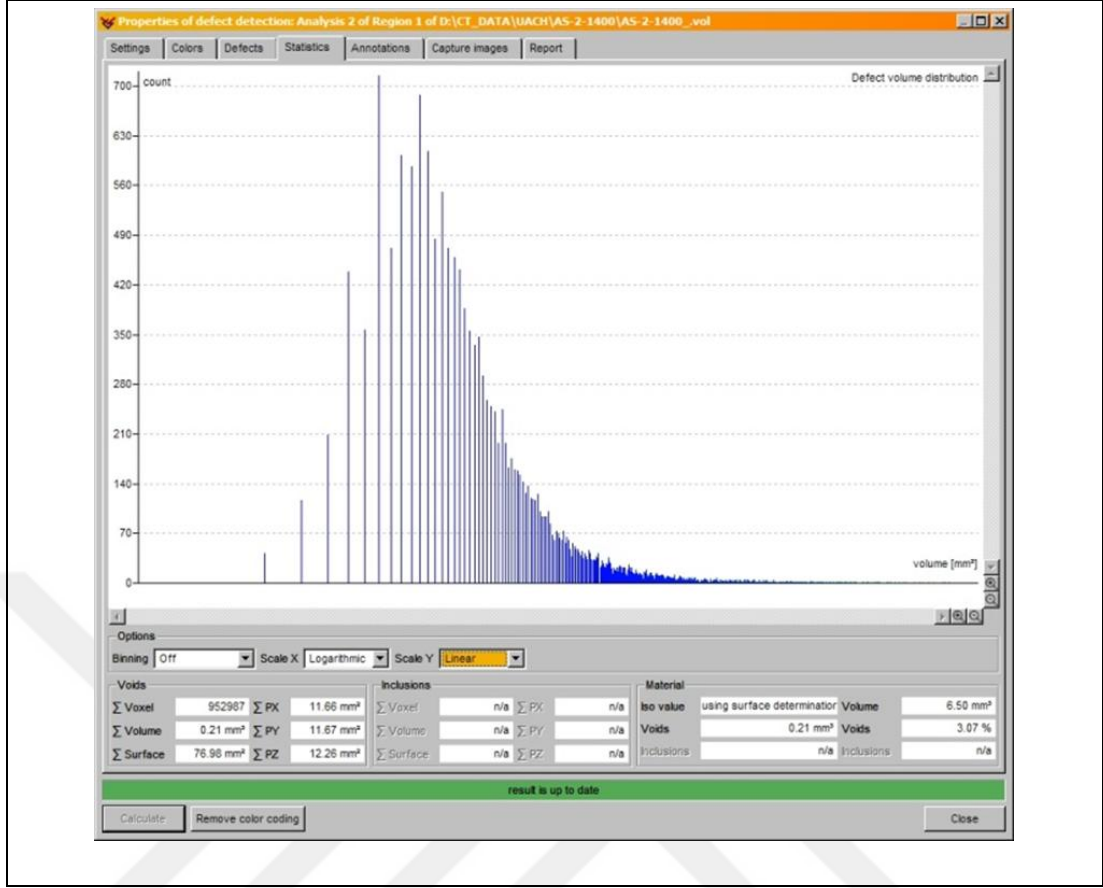


Şekil 6.57. 1300 °C’de sinterlenmiş numunenin 3. Bölgesine ait veriler

1300 °C’deki numunenin 3. Bölgesinde  $7,27 \text{ mm}^3$  malzeme hacminde  $0,03 \text{ mm}^3$  boşluk vardır (% 0,4189). Bu boşluk hacmi yüzey alanı olarak  $12,02 \text{ mm}^2$ ’dir. Her 3 ekseninde (x, y, z) boşluk hacmi homojendir.

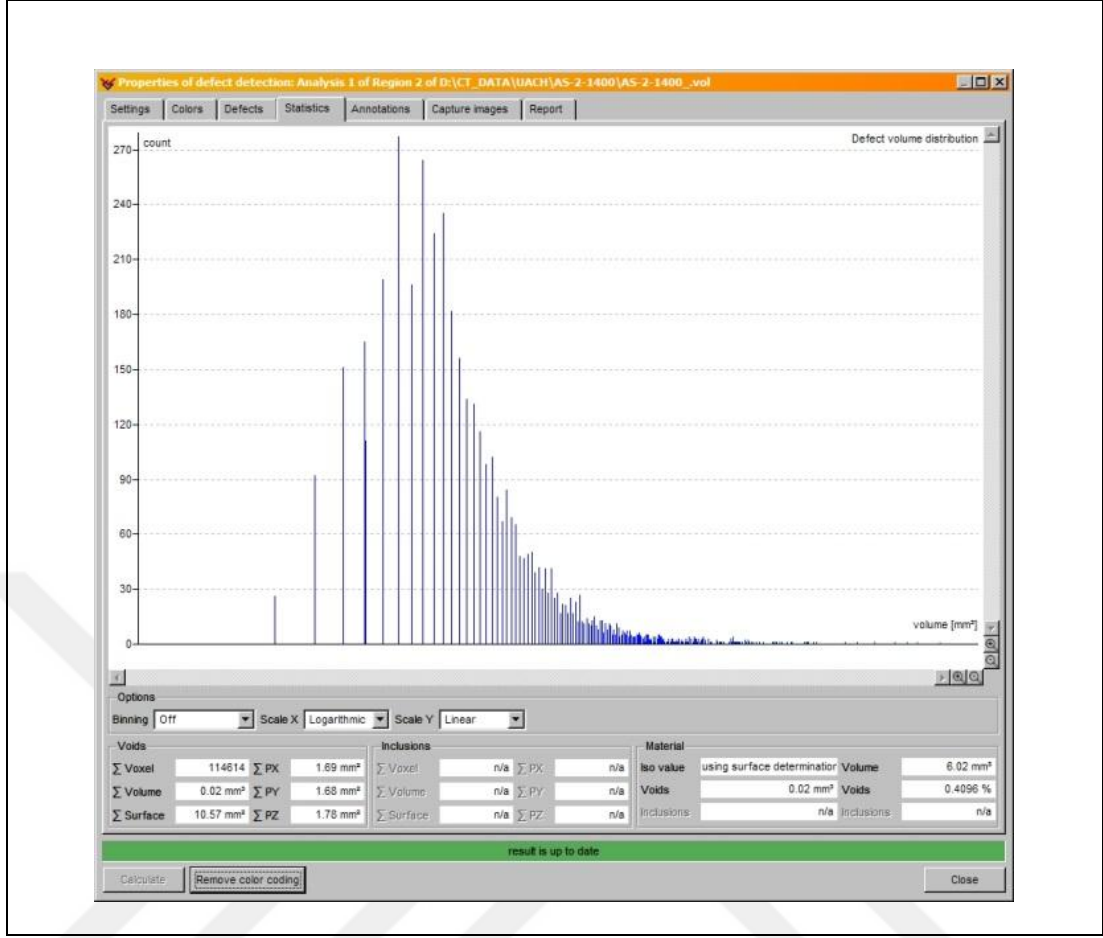


Şekil 6.58. 1400 °C’de sinterlenmiş numuneye ait porozitenin katmanlara göre dağılım görüntüsü



Şekil 6.59. 1400 °C’de sinterlenmiş numunenin 1. Bölgesine ait veriler

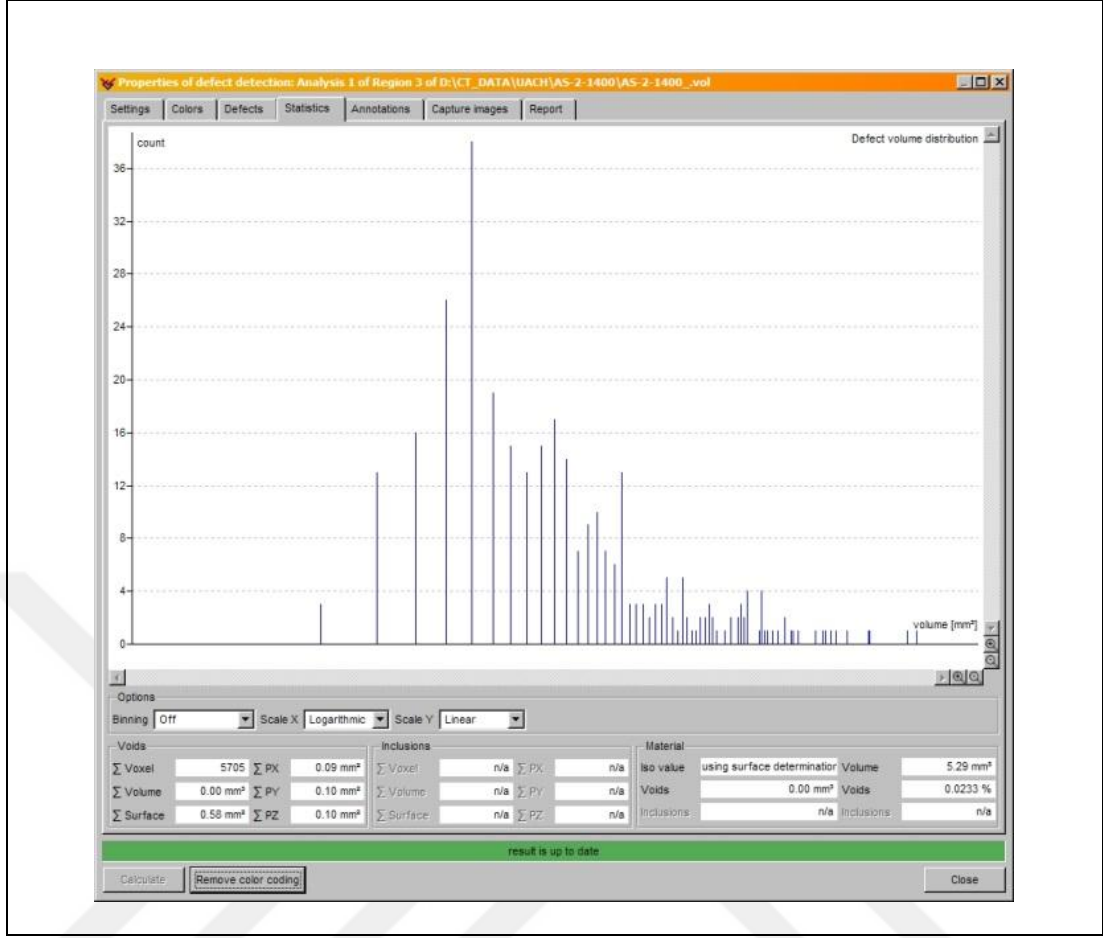
1400 °C’deki numunenin 1. Bölgesinde 6,50 mm<sup>3</sup> malzeme hacminde 0,21 mm<sup>3</sup> boşluk vardır (% 3,07). Bu boşluk hacmi yüzey alanı olarak 76,98 mm<sup>2</sup>’dir. Her 3 ekseninde (x, y, z) boşluk hacmi homojendir.



Şekil 6.60. 1400 °C’de sinterlenmiş numunenin 2. Bölgesine ait veriler

1400 °C’deki numunenin 2. Bölgesinde 6,02 mm<sup>3</sup> malzeme hacminde 0,02 mm<sup>3</sup> boşluk vardır (% 0,4096). Bu boşluk hacmi yüzey alanı olarak 10,57 mm<sup>2</sup>’dir. Her 3 ekseninde (x, y, z) boşluk hacmi homojendir.



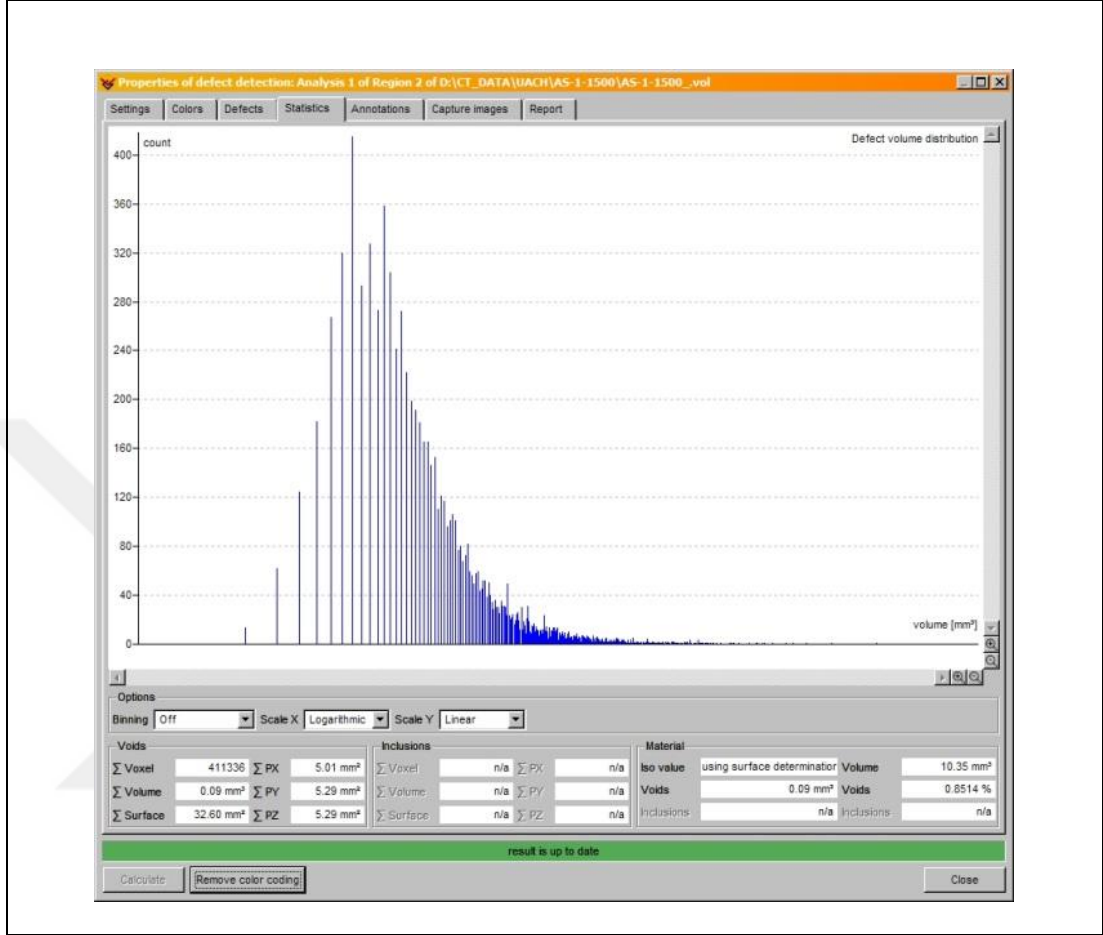


Şekil 6.61. 1400 °C’desinterlenmiş numunenin 3. Bölgesine ait veriler

1400 °C’deki numunenin 3. Bölgesinde 5,29 mm<sup>3</sup> malzeme hacminde 0,00 mm<sup>3</sup> boşluk vardır (% 0,0233). Bu boşluk hacmi yüzey alanı olarak 0,58 mm<sup>2</sup>’dir. Her 3 ekseninde (x, y, z) boşluk hacmi homojendir.

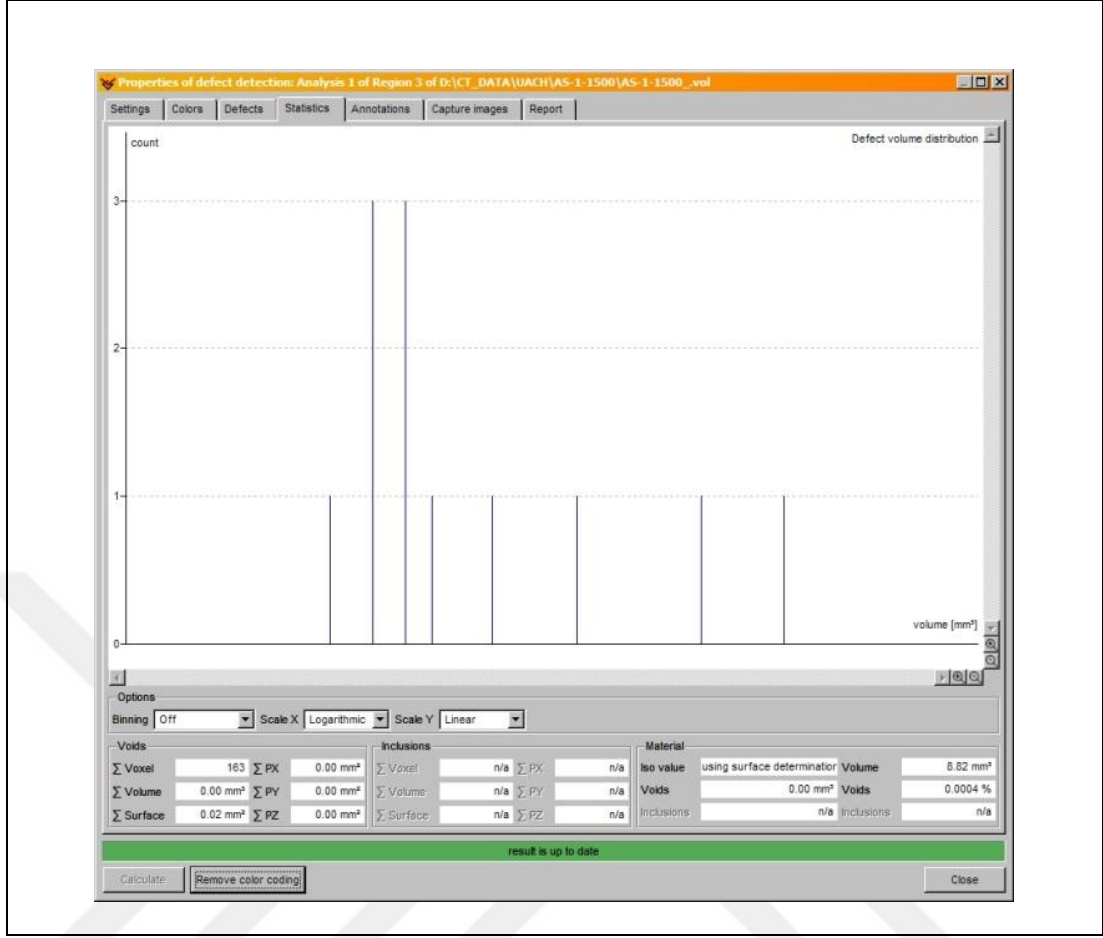


1500 °C'deki numunenin 1. Bölgesinde 23,24 mm<sup>3</sup> malzeme hacminde 19,70 mm<sup>3</sup> boşluk vardır (% 45,88). Bu boşluk hacmi yüzey alanı olarak 970,78 mm<sup>2</sup>'dir. Her 3 ekseninde (x, y, z) boşluk hacmi homojen değildir.



Şekil 6.64. 1500 °C'de sinterlenmiş numunenin 2. Bölgesine ait veriler

1500 °C'deki numunenin 2. Bölgesinde 10,35 mm<sup>3</sup> malzeme hacminde 0,09 mm<sup>3</sup> boşluk vardır (% 0,8514). Bu boşluk hacmi yüzey alanı olarak 32,60 mm<sup>2</sup>'dir. Her 3 ekseninde (x, y, z) boşluk hacmi homojendir.



Şekil 6.65. 1500 °C’de sinterlenmiş numunenin 3. Bölgesine ait veriler

1500 °C’deki numunenin 3. Bölgesinde 8,82 mm<sup>3</sup> malzeme hacminde 0,0 mm<sup>3</sup> boşluk vardır (% 0,0004). Bu boşluk hacmi yüzey alanı olarak 0,02 mm<sup>2</sup>’dir. Her 3 ekseninde (x, y, z) boşluk hacmi 0 olarak saptanmıştır.

Tablo 6.8. Sıcaklığa bağlı olarak 3D X-ışını mikrotomografi sonuçları

Sıcaklık (°C)	Bölge	Malzeme (mm <sup>3</sup> )	Boşluk (mm <sup>3</sup> )	Boşluk (%)	Koordinat			Yüzey Alanı (mm <sup>2</sup> )
					x (mm <sup>2</sup> )	y (mm <sup>2</sup> )	z (mm <sup>2</sup> )	
1300	I	8,58	0,78	8,29	33,43	32,51	36,57	243,13
	II	9,12	0,19	2,06	11,63	11,46	12,44	71,56
	III	7,27	0,03	0,4189	2,03	2,01	2,21	12,02
1400	I	6,50	0,21	3,07	11,66	11,67	12,26	76,98
	II	6,02	0,02	0,4096	1,69	1,68	1,78	10,57
	III	5,29	0	0,0233	0,09	0,10	0,10	0,58
1500	I	23,24	19,70	45,88	19,53	15,65	31,94	970,78
	II	10,35	0,09	0,8514	5,01	5,29	5,29	32,60
	III	8,82	0	0,0004	0	0	0	0,02

Tablo 6.8’de verilen sıcaklığa bağı olarak 3D X-ışını mikrotomografi sonuçlarına bakıldığında 1500 °C’deki sonuçlarda büyük sapmalar vardır. Bu durum numuneden kaynaklanabileceği gibi ölçümsel bir sorundan da kaynaklanmış olabilir. 1300 °C ve 1400 °C’deki sonuçlar daha kabul edilebilir niteliktedir.

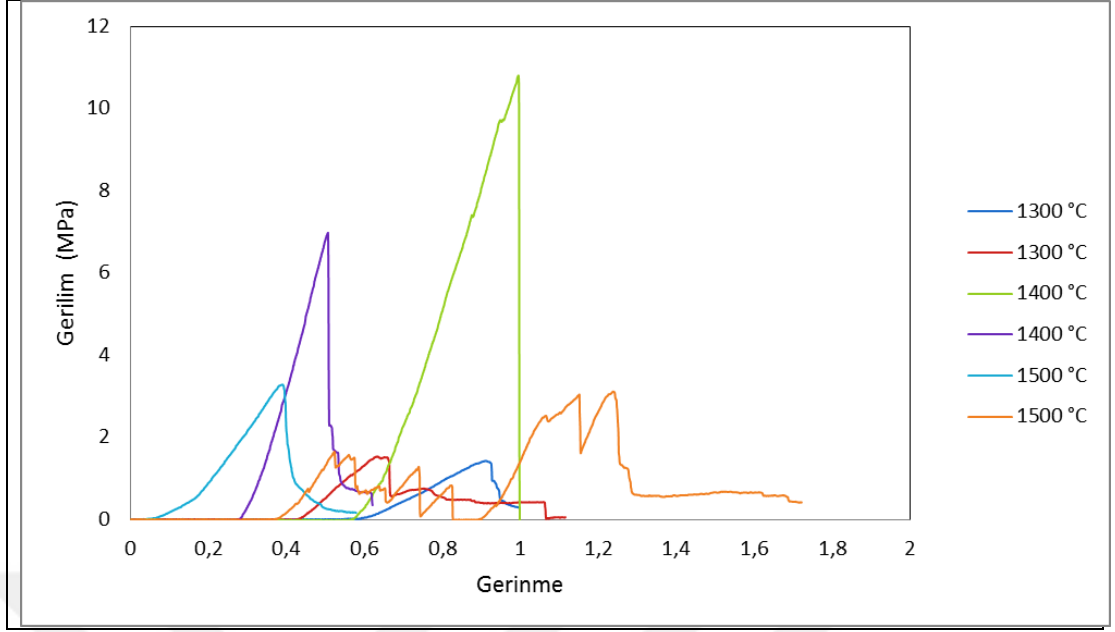
Grafikler normal dağılım (Gauss eğrisi) göstermemekle birlikte bu durum cihazın küçük porları ölçmekteki yetersizliği ile ilgilidir. Bu nedenle grafiğin sol tarafı kesik gibi görünmektedir.

#### **6.6. Şerit Döküm Yöntemi ile Üretilen Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Seramiklerin Mekanik Testler**

Şerit döküm yöntemi ile üretilen Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> seramiklerin mekanik testleri kapsamında sadece eğme mukavemeti test edilmiştir. Bunun nedeni tez çalışması kapsamında üretilen malzeme hem şerit döküm yöntemi ile üretildiği hem de yük taşıyıcı olarak kullanılmayacak olan bir biyomalzeme olarak tasarlandığı için basma mukavemetinden ziyade eğme mukavemeti ile değerlendirilmesi daha uygun bulunmuştur.

Silisyum nitrür esaslı biyomalzemelerin basma mukavemetleri de insan kemiğine göre nispeten düşüktür. Üretilen Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> esaslı biyomalzemelerin uzun yıllardır üretilen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub> gibi malzemelerle kıyaslandığında Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> esaslı biyomalzemelerin kemik yerine kullanılacak bir malzeme olma potansiyeli vardır [159].

3 nokta eğme testi TÜBİTAK MAM Malzeme Enstitüsü’nde bulunan Zwick Z250 Universal test cihazında yapılmıştır. Fonksiyonel olarak hazırlanmış numunelere 1300°C, 1400°C ve 1500 °C sıcaklıklarda tüp fırın ile sinterleme işlemi uygulanmıştır. Sinterleme rejimi 3 °C/dk olarak belirlenmiştir. Sinterleme işlemi sırasında numunelerle hava ortamı arasındaki oksidasyonu önlemek için numuneler alümina kroze içinde silisyum nitrür toza gömülerek yapılmıştır. Sinterleme sonrası mekanik özelliklerinin belirlenmesi için üç nokta eğme testi yapılmıştır.



Şekil 6.66. Farklı sıcaklıklarda sinterlenen fonksiyonel  $\text{Si}_3\text{N}_4$  numunelerinin üç nokta eğme deney sonuçları

Deney sonuçlarına göre (Şekil 6.66) en yüksek gerilme değeri 1400 °C de gözlenmektedir. Sinterleme sıcaklığının artmasıyla beraber 1500 °C'deki test sonuçlarında gerilim değerlerinin düştüğü görülmektedir. Bu düşüşün numunelerde yüksek sıcaklık nedeniyle meydana gelen delaminasyon sonucu olduğu düşünülmektedir. 1300 °C'deki sıcaklıkta ise sinterleme sıcaklığının yetersiz olmasından dolayı sinterleme işleminin tamamlanmadığı ve mekanik değerlerde ciddi bir düşüş olduğu gözlemlenmiştir. Bu sonuçlara göre numunelerin mekanik özellikleri üzerinde sinterleme sıcaklığının önemli bir etkisi olduğu görülmüştür.

### 6.7. Şerit Döküm Yöntemi ile Üretilen $\text{Si}_3\text{N}_4$ Seramiklerin Biyoaktivite ve Biyoyumluluk Testleri

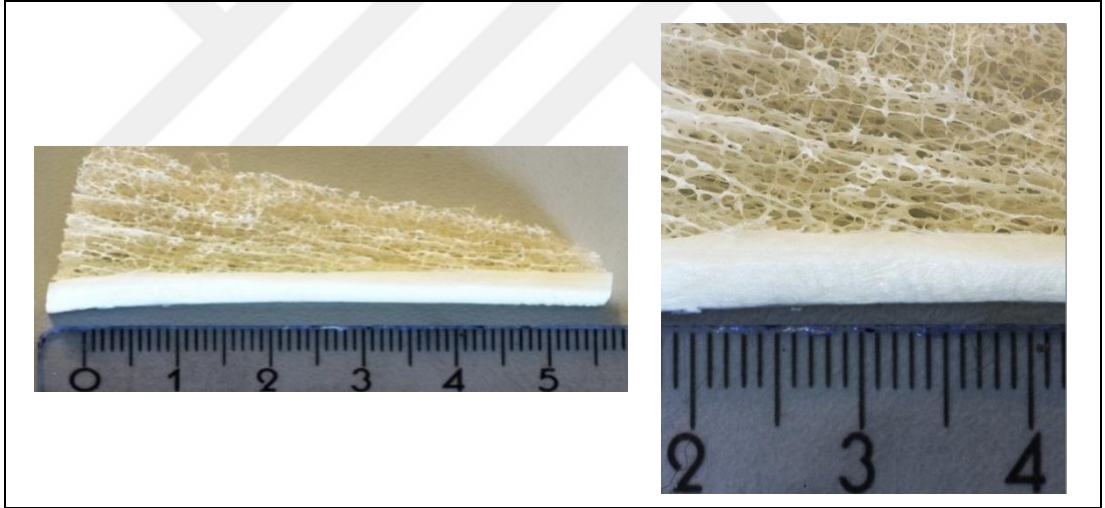
Biyolojik testler Slovakya'nın Bratislava şehrinde bulunan Slovak Bilimler Akademisi bünyesindeki Biyoloji Enstitüsü ve Comenius Üniversitesi'ne bağlı Tıp Fakültesine ait Medikal Biyoloji ve Klinik Genetik Enstitüsü'nde gerçekleştirilmiştir.

Çalışmalar kapsamında insan kemiği yapısını tanımlamak için doku bankasından kondil femur temin edilmiştir. Elde edilen kemiğe ışık mikroskop, taramalı elektron mikroskobu ve X-ışını mikrotomografisi çekilmiş, yapay vücut sıvısı (SBF) içerisinde test edilmiştir. Ardından sitotoksitite testleri kapsamında MTT (3-[4,5-

Dimethylthiazole-2-yl]-2,5-diphenyltetrazolium bromide; Thiazolyl blue) ve LDH (Lactatedehydrogenase) testleri gerçekleştirilmiştir.

### 6.7.1. Kondil Femur'a ait yapılan çalışmalar

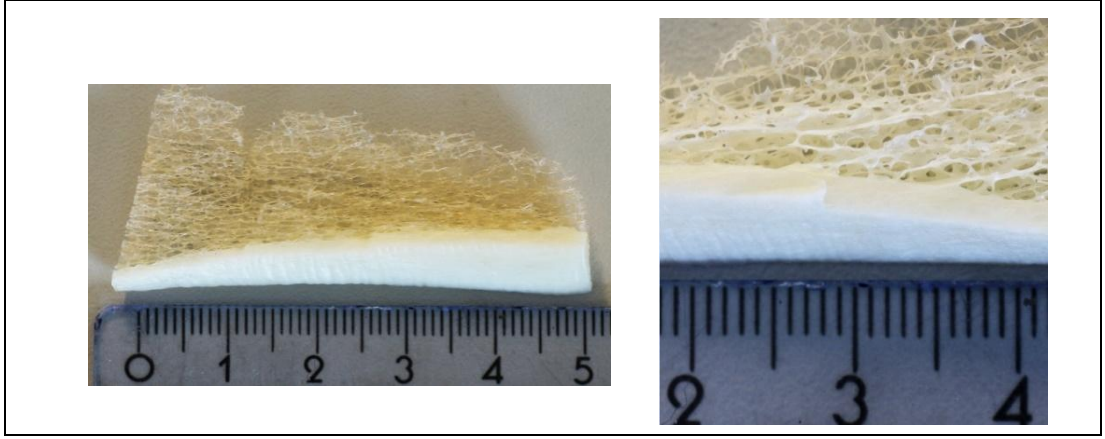
Slovak Bilimler Akademisi ekibi tarafından MAM'ın hedeflediği kortikal kemik üretimi için örnek oluşturması adına Slovakya'nın Košice şehrinde bulunan doku bankasından kondil femur kemiği temin edilmiştir. Donör yaklaşık olarak 35 yaşında olup herhangi bir hastalık ve ölüm hasarı bulunmamaktadır. Temin edilen kemiğin hiç işlem görmemiş hali (mineralize) ve işlem görmüş haline (demineralize) ait fotoğraflar SAS ekibinden tarafımıza iletilmiştir. Bu kemik örnekleri üzerinden gidilerek gerçek kemik yapısına uygun fonksiyonel derecelendirilmiş seramik biyomalzeme üretimi için detaylı bilgi sağlanmıştır. Slovakya'dan temin edilen gerçek insan kemiğine ait görüntüler Şekil 6.67-6.68'de verilmiştir.



Şekil 6.67. Mineralize kondil femur örneklerinin görünümü

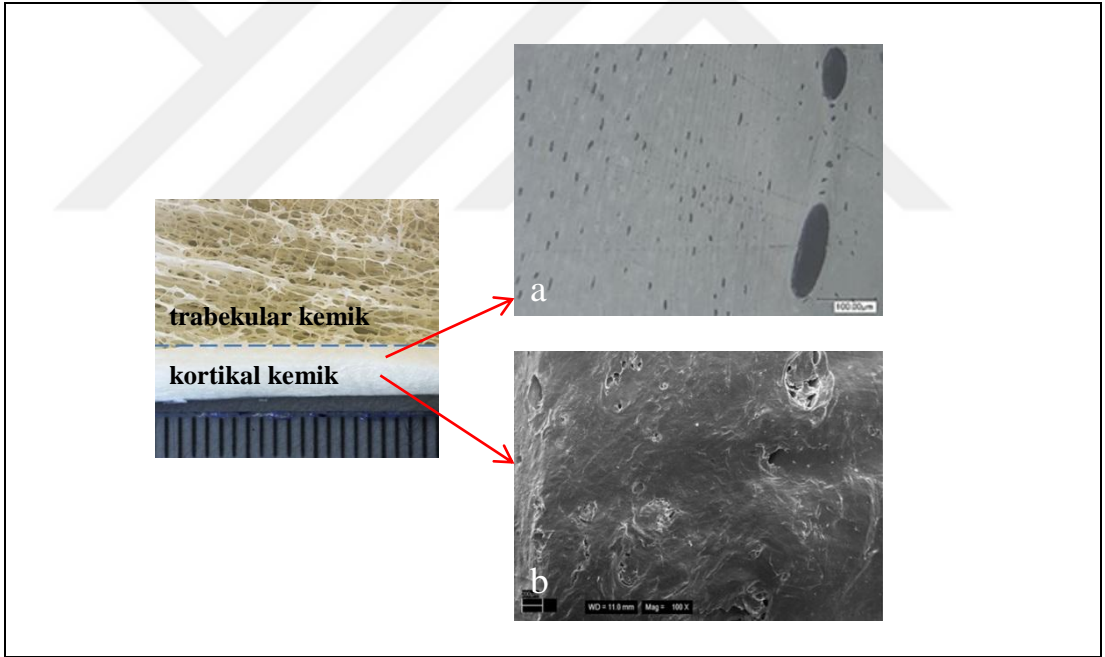
Donörden alınan ve allograft olarak da adlandırılan kemiğe demineralizasyon işlemi yapılarak potansiyel enfeksiyon ajanları elimine edilir [160]. Demineralize kemik, 2 saat 0,5M HCl çözeltisinde işlem görerek hazırlanmış olan kemiktir. Yapılan işlem ile mineral kısmı çıkartılmış allograft kemiğin daha az immunojenik hale getirilmesi sağlanmıştır.





Şekil 6.68. Demineralize edilmiş kondil femur kemiği örneklerinin görünümü

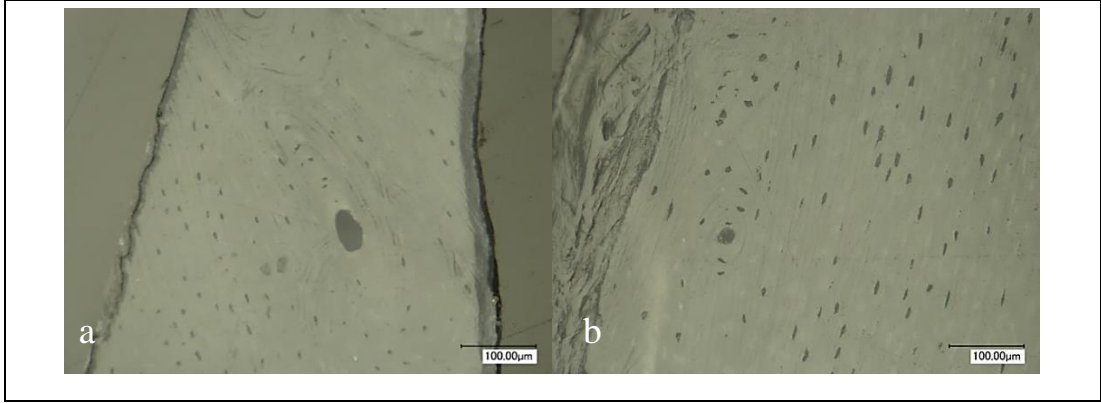
Kondil femur kemiğine ait 2 saat 0,5 M HCl boyunca işlem görmüş demineralize kortikal kemik bölgesinin kesitinden çekilmiş ışık mikroskop ve SEM görüntüleri Şekil 6.69’da verilmiştir.



Şekil 6.69. Kondil femur kemiğinin kortikal bölgesine ait a) ışık mikroskobu ve b) SEM görüntüsü

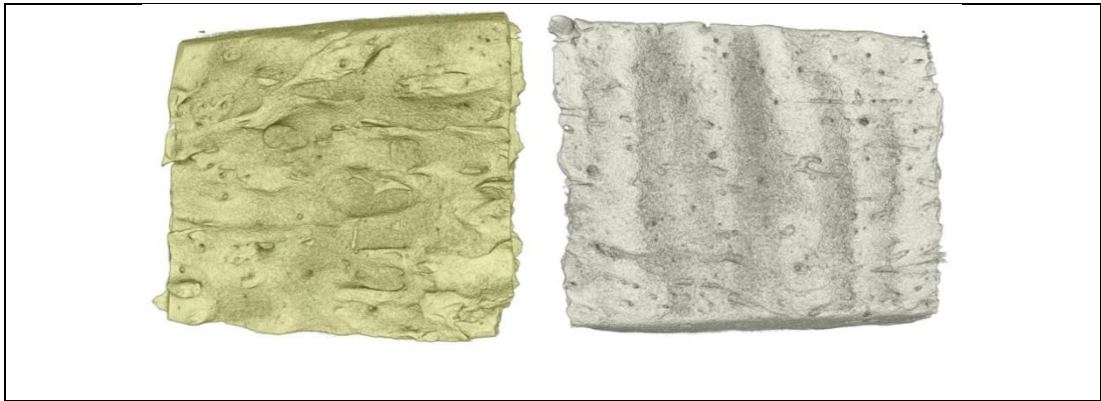
Demineralize kortikal kemik bölgesinin kesit alanına ait ışık mikroskop görüntüsü Şekil 6.70’de, mineralize ve demineralize kortikal kemik bölgesinin kesit alanına ait ışık mikroskop görüntüsü verilmiştir.



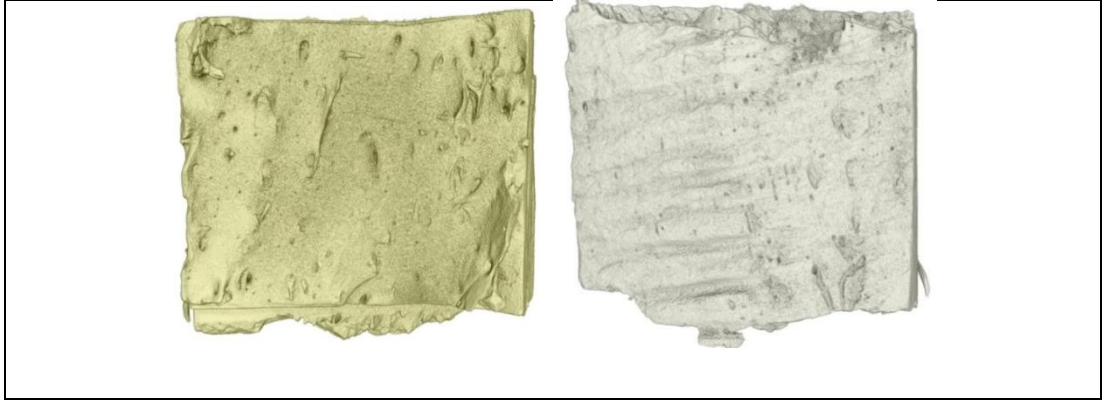


Şekil 6.70. a) Mineralize ve b) demineralize kortikal kemik bölgesinin kesit alanına ait ışık mikroskop görüntüsü

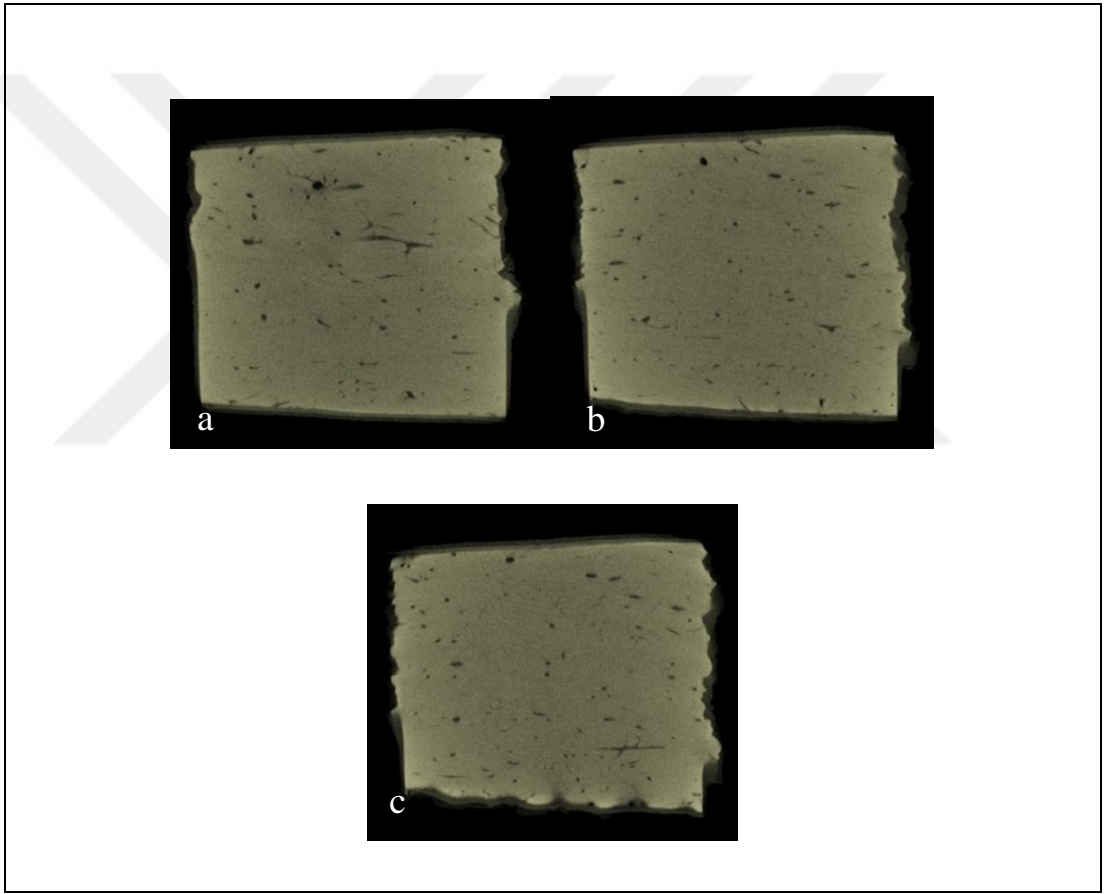
GE Phoenix/X-Ray nanotom 180 marka 3D x-ışını mikrotomografi cihazı ile kortikal kemik görüntülenmiştir. Şekil 6.71’de demineralize kortikal kemik bölgesinin X-ışını mikrotomografi görüntüsü, Şekil 6.72’de mineralize kortikal kemik bölgesinin X-ışını mikrotomografi görüntüsü, Şekil 6.73’de farklı katmanlara göre demineralize kortikal kemik bölgesinin X-Ray mikrotomografi görüntüsü, Şekil 6.74’de farklı katmanlara göre mineralize kortikal kemik bölgesinin X-ışını mikrotomografi görüntüsü verilmiştir.



Şekil 6.71. Demineralize kortikal kemik bölgesinin X-ışını mikrotomografi görüntüsü

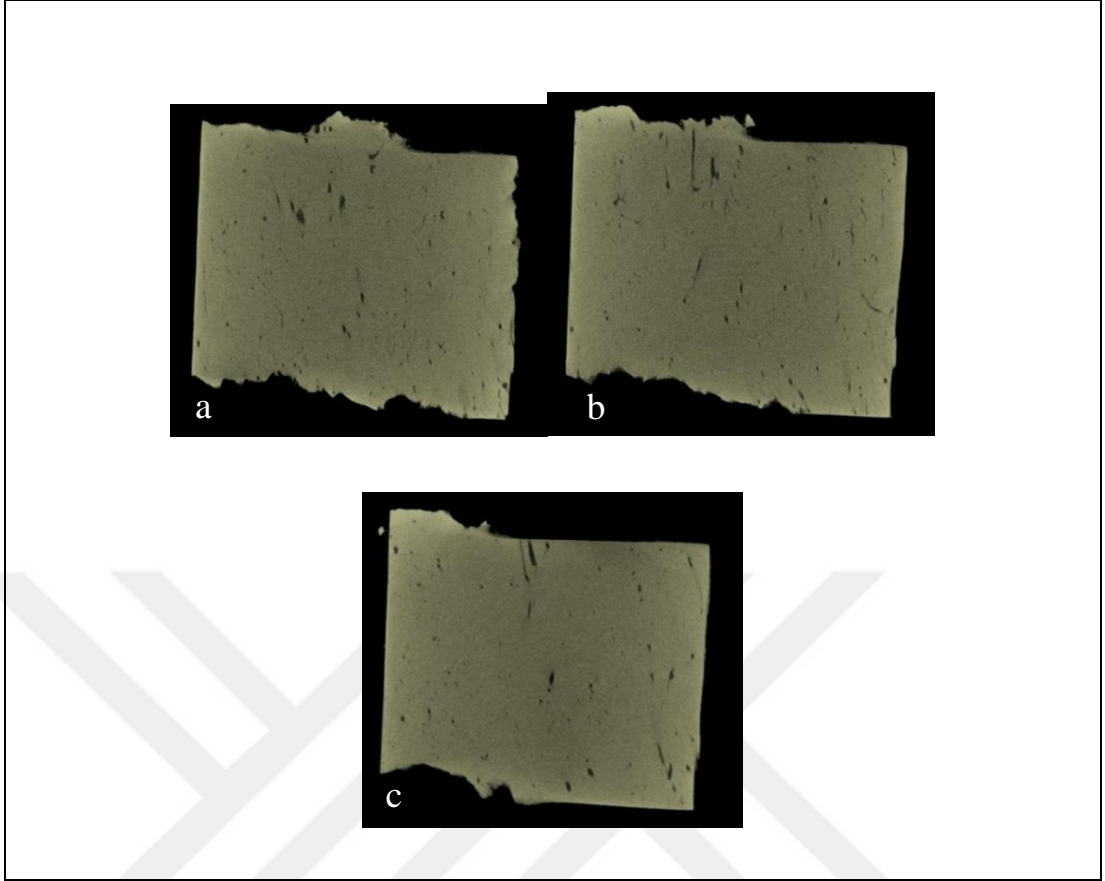


Şekil 6.72. Mineralize kortikal kemik bölgesinin X-ışını mikrotomografi görüntüsü



Şekil 6.73. Farklı katmanlara göre demineralize kortikal kemik bölgesinin X-ışını mikrotomografi görüntüsü a) 1.bölge b) 2.bölge c) 3.bölge

Demineralize kemiğe ait civaya daldırma yöntemi ile ölçülen yoğunluk sonucu  $1,665 \text{ g/cm}^3$  iken, X-ışını mikrotomografi cihazı ile ölçülen yoğunluk % 1,9 olarak bulunmuştur.



Şekil 6.74. Farklı katmanlara göre mineralize kortikal kemik bölgesinin X-ışını mikrotomografi görüntüsü a) 1. bölge b) 2. bölge c) 3. bölge

Mineralize kemiğe ait civaya daldırma yöntemi ile ölçülen yoğunluk sonucu  $1,876 \text{ g/cm}^3$  iken, X-ışını mikrotomografi cihazı ile ölçülen yoğunluk % 1,6 olarak bulunmuştur.

Deminerale kemiğin yoğunluğu normal kemiğe göre nispeten düşüktür. Bu düşüklük HCl asit ile kemik ana inorganik bileşeni olan hidroksiapatitin reaksiyonu ile dolayısıyla kalsiyum klorür ve fosforik asit çıkışı ile açıklanabilmektedir. Hidroksiapatitin dekompozisyonu kaçınılmaz şekilde yoğunluğu düşürmüştür. Diğer taraftan kemiğin asitle muamele edilmesi kollejen olmayan proteinleri (kemiğin osteoendüktif büyüme faktörlerini) açığa çıkarır. Bu uygulamanın amacı implantasyondan sonra doğal allograftların kabulünde büyüme faktörlerinin rolünü ortaya çıkarmaktır.

İnsan kemik dokusu fonksiyonel derecelendirilmiş sisteme uygundur. Aslen insan vücudundaki kemikler çeşitli gruplara ayrılmış olsada bütün gruplardaki kemikler

fonksiyonel yapıdadır [161]. Dolayısıyla temin edilen insan kemiği ile üretilmesi hedeflenen ürüne ulaşmak için önemli bir basamak oluşturulmuştur. X-ışını mikrotomografi cihazı ile kemiğin ve demineralize kemiğin porozitesinin görüntülenmesi ve karakterize edilmesini sağlamıştır.

### 6.7.2. Yapay vücut sıvısı hazırlanarak numunelerin test edilmesi

Deneysel çalışmalar kapsamında Slovak Bilimler Akademisi'ne ait Biyoloji Enstitüsü tarafından gerçekleştirilen SBF testine ait sonuçlar Tablo 6.9 ve Tablo 6.10'da verilmiştir. Şekil 6.75'de imersiyon numunelerinin 21 gün sonunda SBF içindeki Ca ve PO<sub>4</sub> konsantrasyon verileri, Şekil 6.76'de 1300 °C'de sinterlenen numunenin SBF testi sonrası SEM görüntüsü, Şekil 6.77'da 1400 °C ve 1500 °C'de sinterlenen numunenin SBF testi sonrası SEM görüntüsü verilmiştir.

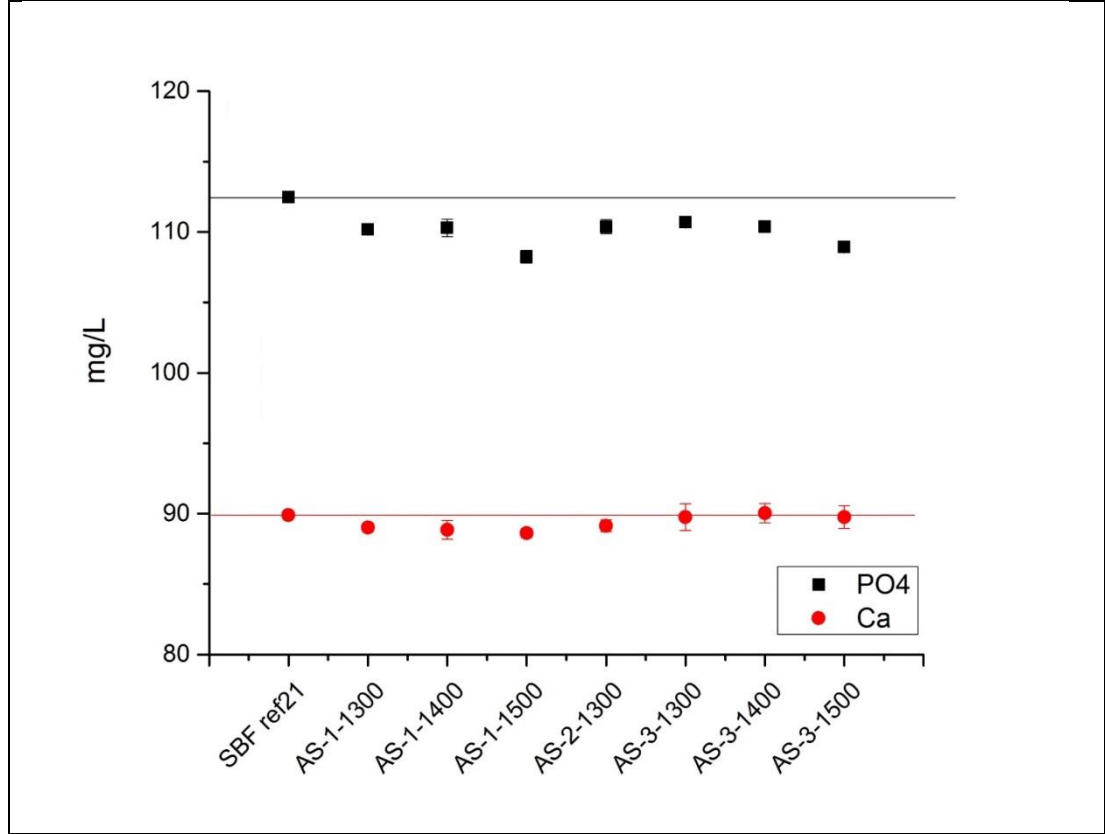
Tablo 6.9. SBF daldırma testi için örnek ve test parametreleri

Numune kodu	Poroz malzeme boyutları (mm)			Toplam numune yüzeyi (S)	Numune hacmi (V)	Numune ağırlığı (m)	SBF hacmi	Test	
	a	b	c	mm <sup>2</sup>	mm <sup>3</sup>	g	cm <sup>3</sup> /ml	Test başlangıç tarihi	Test bitiş tarihi
1300°C-1	3,95	3,6	13,6	233,8	193,4	0,1857	92,85	5.5.2017	29.5.2017
1300°C-2	4,08	5,87	11,3	272,8	270,6	0,2433	121,65		
1300°C-3	3,85	4,08	11,1	207,5	174,4	0,1499	74,95		
1400 °C-1	3,81	4,2	12,6	233,9	201,6	0,2068	103,40		
1400°C-3	3,87	3,71	13,74	237,0	197,3	0,2016	100,80		
1500 °C-1	4,12	3,05	10,9	181,4	137,0	0,1274	63,70		
1500 °C-3	4,26	3,97	11,26	219,2	190,4	0,1968	98,40		

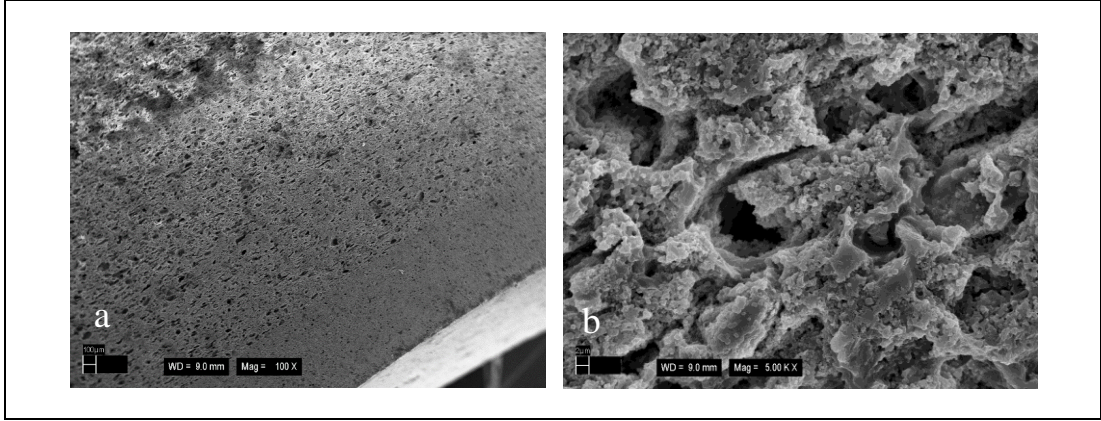
Tablo 6.10. SBF\* içindeki Ca ve PO<sub>4</sub> konsantrasyonuna ait veriler

Numune kodu	PO <sub>4</sub> (mg/l)	Standart sapma	Ca (mg/l)	Standart sapma
SBF ref	113,8	0,5	91,0	0,4
SBF 21	112,5	0,3	89,9	0,1
1300 °C-1	110,2	0,3	89,0	0,3
1300 °C-2	110,4	0,5	89,1	0,4
1300 °C-3	110,7	0,3	89,8	0,9
1400 °C-1	110,3	0,6	88,9	0,7
1400 °C-3	110,4	0,4	90,0	0,7
1500 °C-1	108,2	0,5	88,6	0,3
1500 °C-3	108,9	0,1	89,8	0,8

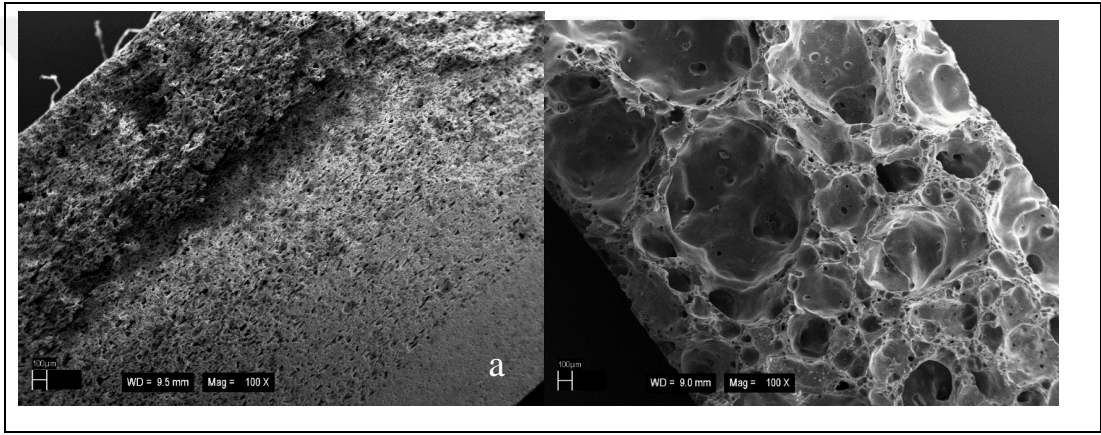
\*[134]



Şekil 6.75. İmersiyon numunelerinin 21 gün sonunda SBF içindeki Ca ve PO<sub>4</sub> konsantrasyonu



Şekil 6.76. 1300°C’desinterlenen numunenin SBF testi sonrası SEM görüntüsü a) x100 b) x500



Şekil 6.77. Sinterlenen numunenin SBF testi sonrası SEM görüntüsü a) 1400°C x100 b) 1500°Cx100

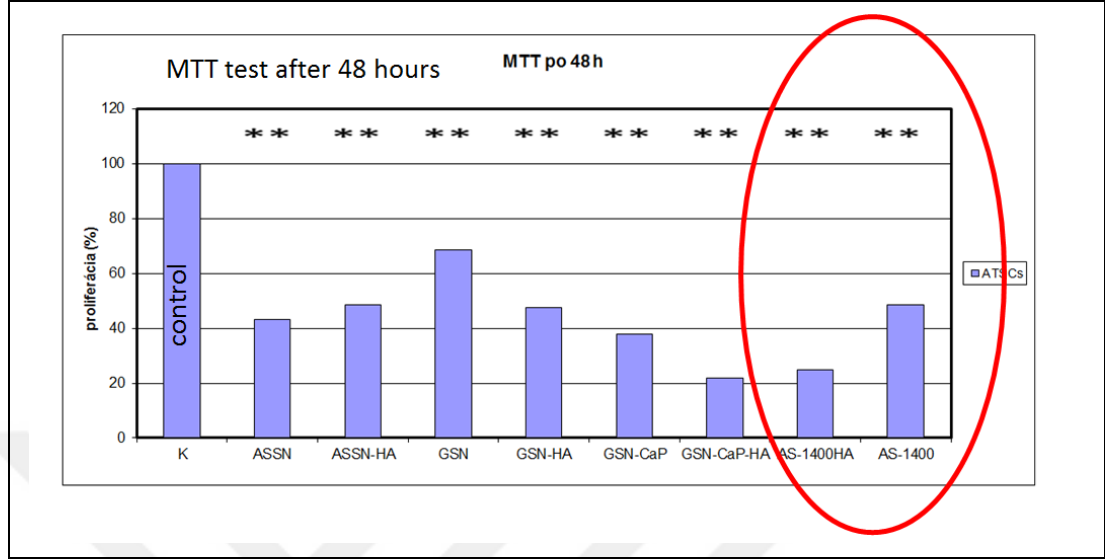
Yapay vücut sıvısı hazırlanarak yapılmış deneysel çalışma sonuçları incelendiğinde en iyi sonucu ve değer aralığını 1400°C’de sinterlenmiş numuneye aittir.

### 6.7.3. MTT (methyl thiazolyltetrazolium) test sonuçları

Test materyallerinin sitotoksisite testi MTT (methyl thiazolyltetrazolium) testi ile gerçekleştirilmiştir. MTT testi hücrelerin canlılıklarının yüzdesini tespit etmekte kullanılan kolorimetrik bir test yöntemidir. MTT (3-(4,5-dimethylthiazol-2-yl)-2,5-diphenyltetrazolium bromide, sarı tetrazoleolarak da adlandırılan) çözünebilen tetrazolium tuzudur ve canlı hücreler içerisindeki aktif mitochondrial dehydrogenases sayesinde mavi veya mor renkte çözünemeyen formazan kristallerine dönüşür. İnsan fibroblast hücreleri 96 kuyulu hücre kültür petrilere



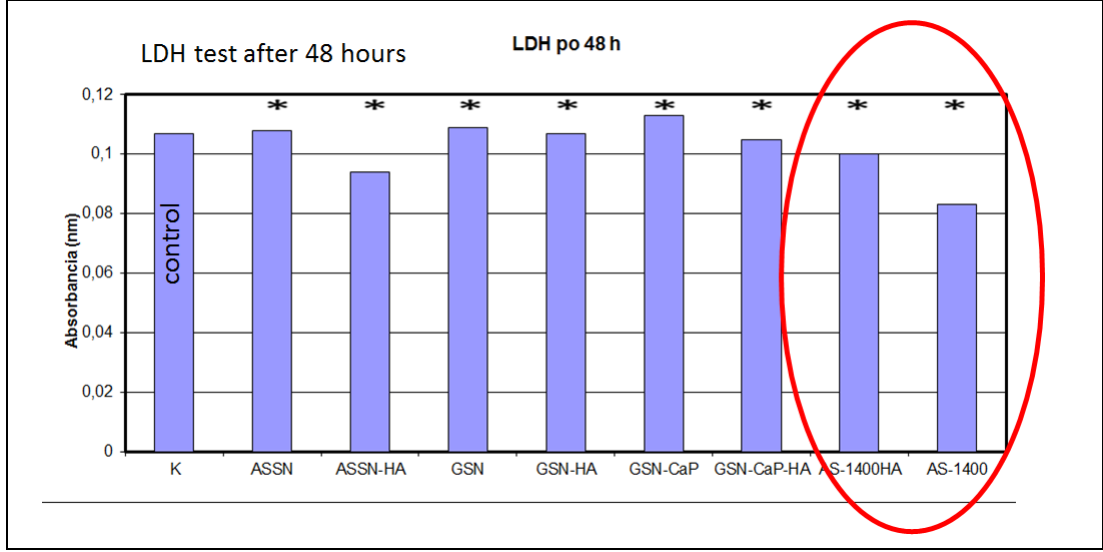
kuyu başına  $1 \times 10^4$  olacak şekilde ekilmiştir. Şekil 6.78’de 48 saat sonrası MTT test sonuçlarını içermektedir.



Şekil 6.78. 48 saat sonrası MTT testi sonuçları

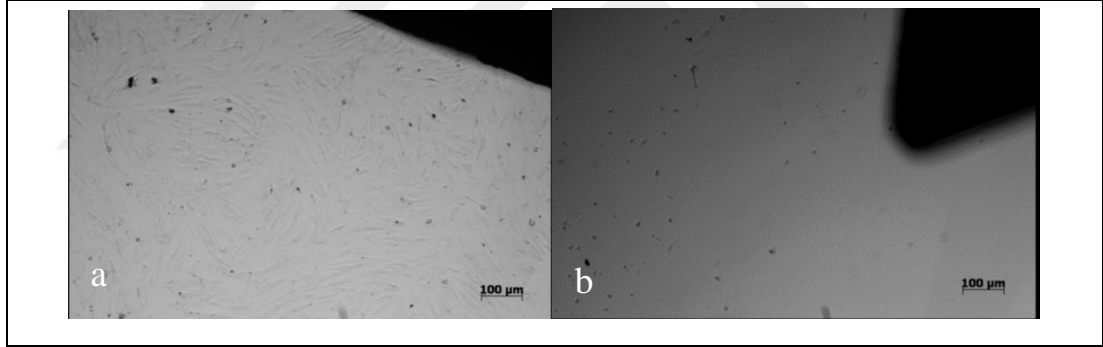
#### 6.7.4. LDH test sonuçları

LDH'nin varlığı kapsamlı olarak hücrelerin öldüğünü işaret etmekte olup  $\text{Si}_3\text{N}_4$  biyoseramik numunelere 48 saat sonrası LDH test sonuçlarına (Şekil 6.79) bakıldığında HAp kaplı numunelerdeki hücrelerin daha az ölmesi beklenirken daha fazla hücre ölümü gerçekleşmiştir. Bu durum kaplamanın seramik yüzeyine tutunumu ile ilgili bir sorun olabileceğini işaret etmektedir. Kaplamasız numunedeki ölü hücre miktarı kontrol numunesine göre daha az olup bu durum istenilen özellikte numune elde edildiğini göstermektedir.



Şekil 6.79. 48 saat sonrası LDH testi sonuçları

LDH testi sonrası HAp kaplamalı ve HAp kaplamasız numunelere ait ışık mikroskop görüntülerini çekilmiştir (Şekil 6.80).



Şekil 6.80. a) HAp kaplamasız b) HAp kaplı 1400°C'de sinterlenen numuneye ait LDH testi sonrası ışık mikroskop görüntüsü

Sonuç olarak SBF, MTT, LDH test sonuçlarına bakıldığında 1400 °C'de sinterlenmiş olan numuneye ait sonuçların daha iyi olduğu görülmüştür. Buna karşın HA kaplanmış numune test sonuçlarının daha da iyi olması beklenirken sonuçlara bakıldığında kaplamasız numune yüzeyinde daha fazla canlılığın yaşadığı gözlemlenmiştir. Bu durumda kaplamanın yüzeye tam tutunmadığı veya yüzey işlemleri sonunda istenilen düzeyde olmadığı düşünülmektedir.



## 7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Sunulan bu tez çalışması kapsamında, biyouygulamalar için şerit döküm metoduyla kemik benzeri poroz mikroyapıya sahip fonksiyonel derecelendirilmiş silisyum nitrür esaslı malzemenin üretimi ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir.

Üretilen poroz seramiklerin karakterizasyonu, mikroyapı özellikleri, mekanik, biyolojik özellikleri üzerine çalışmalar yapılmıştır. Sinterleme koşulları üzerinde araştırma yapılarak optimizasyonu gerçekleştirilmiştir. Üretilen poroz seramiklerin infiltrasyon yöntemi ile hidroksiapatit kaplaması yapılmıştır. Slovakya doku bankasından insan kemiği örneği temin ederek 3D mikrotomografi çekimleri sayesinde replika çalışmalarımızda fayda sağlanmıştır. Sonuç olarak fonksiyonel derecelendirilmiş poroz silisyum nitrür seramik malzeme üretimi gerçekleştirilmiştir.

Tez kapsamında yapılan çalışmalar sonucu elde edilen bulgular aşağıda özetlenmiştir;

- Kullanılan hammaddelerin ve seçilen reçetelerin DTA/TGA grafikleri çizilmiş, termal davranışları ve ağırlık kayıpları incelenmiştir. Elde edilen sonuçlardan yararlanılarak bağlayıcı giderme ve sinterleme rejimleri belirlenmiştir.
- Zeta potansiyeli ölçümleri için ağırlıkça % 1,0 katı kullanılarak destile su içinde 15 dakika manyetik karıştırıcı ve 5 dakika ultrasonik proba karıştırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Karışımın pH değerlerini ayarlamak için NaOH ve HCl kullanılmıştır. Gözlemlenen zeta potansiyeli değerine göre ağırlıkça % 0,25 STPP eklenerek dispersanın zeta potansiyeli üzerindeki etkisi ölçülmüştür. Dispersan ilavesi içermeyen  $Si_3N_4$  tozuna yapılan zeta potansiyeli ölçüm sonuçlarına göre izoelektrik nokta 3,04 pH değerindedir. İzoelektrik noktanın asidik bölgede düşük olması durumunda yüzeyde silanol gruplarının çok olduğu gözlemlenmiştir. Süspansiyonda pH 11-12 değerlerinde ise en yüksek zeta potansiyeli değerine ulaşılmıştır. Ancak kararlılığı sağlamak için zeta potansiyel değerinin +30 ve -30 mV aralığının dışında olması gerekmektedir. Bu

nedenle zeta potansiyel değerini kararlıbölgeye çekmek amacıyla dispersan olarak anyonik bir dispersan olan STTP seçilmiştir. Dispersanın eklenmesiyle zeta potansiyeli pH 12 değerinde -30 mV'un dışına çekilmiştir ve partiküllerin dispersiyonu içinyeterli değere ulaşılmıştır. Ancak kullanılan bu dispersan miktarı göreceli bir değerolup optimum değildir.

- Şerit döküm yöntemi ile üretimi yapılacak olan silisyum nitrür seramiklerin alkol bazlı süspansiyonunun pH değeri, dispersan oranı, dağıtıcı ortam, organik katkısı ve diğer reolojik parametreler kullanılarak reolojik davranışların optimizasyonu üzerine çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Ana hammadde olarak UBE marka  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> seramik tozu kullanılmıştır. Çözücü ortam olarak MEK/EtOH, dispersan olarak sodyum tripolifosfat (STTP) kullanılmıştır. Süspansiyon hazırlama işleminde ise alkol bazlı bağlayıcı olarak polivinil bütral (PVB), plastikleştirici olarak ise dibütil ftalat (DBP) ve polietilen glikol (PEG400) kullanılmıştır. Farklı miktarda por katkıları içeren Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> süspansiyonlarının kayma hızına bağlı vizkozite değerlerine bakıldığında por katkısı içermeyen süspansiyonda en düşük viskozite değeri elde edilmiştir. Por miktarının artmasıyla birlikte katı yükü artmış ve orantılı olarak viskozite değerlerinde artış gözlenmiştir. En düşük viskozite değerinin % 0 katkılı süspansiyonda, en yüksek viskozite değerinin ise % 30 katkılı süspansiyonda olduğu ölçülmüştür. Kayma hızı açısından bakıldığında ise tüm katkı oranlarında kayma hızının artmasıyla beraber viskozite değerlerinin azaldığı ve belirli bir kayma hızından sonra sabitlendiği görülmektedir. Akış tipi olarak viskozitedeki bu düşüş psödoplastik akış tipini göstermektedir.
- Solvent bazlı sisteme göre hazırlanan reçeteler, katkısız, sinter katkılı ve porozite oluşturuıcı olarak gruplandırılmıştır. En iyi sonucu veren reçete YT-10 nolu solvent bazlı reçete olup; farklı por katkıları içeren katmanlarla fonksiyonel hale getirilmiştir. % 0, % 8, % 15, % 20, % 25 ve % 30 oranlarında por yapıcı ilave edilerek farklı miktarlarda por içeren şeritler hazırlanmıştır. Hazırlanan şeritler, por katkısı içermeyen şeritten başlayarak en fazla miktarda por yapıcı içeren şerite doğru kademeli olarak üst üste lamine edilip soğuk izostatik preste 3 farklı (1000-2000-3000 bar) basınçta preslenmiştir. Preslenen numunelere

800 °C’de bağlayıcı giderme işlemi yapılmıştır. Ardından 1300 °C, 1400 °C, 1500 °C, 1600 °C’desinterleme işlemine tabi tutulmuştur.

- Sinterlenen numunelere XRD ve SEM analizleri yapılmıştır. Yapılan Rietveld X-ışını analizine göre 1300 °C’de sinterlenen numunelerde elde edilen Rietveld analizine göre fazlar % 13, 8 Nierit ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ), % 83,4 Kristobalit ( $\text{SiO}_2$ ), % 1,6 İtiryum Silikat ( $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ) ve % 1,2 İtiryum Alüminyum Oksit ( $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ )’tir. 1400 °C’de % 97,6 Nierit ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ), % 1,0 Kristobalit ( $\text{SiO}_2$ ) ve % 1,4 İtiryum Alüminyum Oksit ( $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ ) olmak üzere 3 faz bulunmaktadır. 1500 °C ve 1600 °C’de ise sadece % 100 Nierit ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) fazı mevcuttur. Elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde en iyi sonucu 2000 bar CIP basıncındaki 1400 °C’desinterlenmiş olan numune olduğu görülmüştür.
- Şerit döküm yöntemi ile üretilen  $\text{Si}_3\text{N}_4$  seramiklere ait 3D X-ışını tomografi sonuçlarına bakıldığında 1500 °C’deki sonuçlarda büyük sapmalar vardır. Bu durum numuneden kaynaklanabileceği gibi ölçümsel bir sorundan da kaynaklanmış olabilir. 1300 °C ve 1400 °C’deki sonuçlar daha kabul edilebilir niteliktedir. Grafikler normal dağılım (Gauss eğrisi) göstermemekle birlikte bu durum cihazın küçük porları ölçmekteki yetersizliği ile ilgilidir. Bu nedenle grafiğin sol tarafı kesik gibi görünmektedir.
- Sinterleme sonrası mekanik özelliklerinin belirlenmesi için üç nokta eğme deneyleri yapılmıştır. Deney sonuçlarına göre en yüksek gerilim değerleri 1400 °C’de gözlenmektedir. Sinterleme sıcaklığının artmasıyla beraber 1500 °C’deki test sonuçlarında ise gerilim değerlerinin düştüğü görülmektedir. Bu düşüşün numunelerde yüksek sıcaklık nedeniyle meydana gelen delaminasyon sonucu olduğu düşünülmektedir. 1300 °C’de ise sinterleme sıcaklığının yetersiz olmasından dolayı sinterleme işleminin tamamlanmadığı ve mekanik değerlerde ciddi bir düşüş olduğu gözlemlenmiştir. Bu sonuçlara göre numunelerin mekanik özellikleri üzerinde sinterleme sıcaklığı, delaminasyon parametrelerinin önemli bir etkisi olduğu görülmüştür.
- Slovakya’nın Košice şehrinde bulunan doku bankasından (Associated Tissue Bank of Faculty of Medicine of P.J. Šafárik University and L. Pasteur Faculty

Hospital) kondil femur temin edilmiştir. Donör 35 yaşında bir erkek olup herhangi bir hastalık ve ölüm hasarı bulunmamaktadır. Temin edilen kemiğin hiç işlem görmemiş hali (mineralize) ve işlem görmüş hali (demineralize) ışık mikroskobu, taramalı elektron mikroskobunda incelenmiş ve X-ışını mikrotomografileri çekilmiştir. Bu kemik örnekleri üzerinden gidilerek gerçek kemik yapısına uygun fonksiyonel derecelendirilmiş seramik biyomalzeme üretimi için detaylı veri sağlanmıştır.

- Yapay vücut sıvısı (SBF) içerisinde her bir sıcaklığa ait  $\text{Si}_3\text{N}_4$  seramik numuneler test edilmiştir. İmersiyon numunenin 21 gün sonunda SBF içindeki Ca ve  $\text{PO}_4$  konsantrasyon verileri belirlenmiştir. Yapay vücut sıvısı hazırlanarak yapılmış deneysel çalışma sonuçları incelendiğinde en iyi sonuç ve değer aralığı  $1400^\circ\text{C}$ 'de sinterlenmiş numuneye aittir.
- Test materyallerinin sitotoksikite testi MTT (methyl thiazolyltetrazolium) testi ile gerçekleştirilmiştir. MTT testi hücrelerin canlılıklarının yüzdesini tespit etmekte kullanılan kolorimetrik bir test yöntemidir. Yapılan testlerde insan fibroblast hücreleri 96 kuyulu hücre kültür petrilere kuyubaşına  $1 \times 10^4$  olacak şekilde ekilmiştir. Ölü hücre oranlarını belirlemede de LDH testi kullanılmıştır.
- SBF, MTT, LDH test sonuçlarına bakıldığında  $1400^\circ\text{C}$ 'de sinterlenmiş olan numuneye ait sonuçların daha iyi olduğu görülmüştür. Buna karşın HAp kaplanmış numune test sonuçlarının daha da iyi olması beklenirken, kaplamasız numune yüzeyinde daha fazla canlılığın yaşadığı gözlemlenmiştir. Bu durumda kaplamanın yüzeye tam tutunmadığı veya yüzey işlemleri sonunda istenilen kalitede kaplama elde edilemediği düşünülmektedir.

Sonuç olarak, kemik benzeri mikroyapıya sahip kademeli olarak mikro ve makro porlar içeren silisyum nitrür esaslı biyoseramik malzeme şerit döküm yöntemi ile üretilmiştir. Bu tez kapsamında yapılan çalışmalarda elde edilen sonuçlar doğrultusunda gerekli iyileştirme ve geliştirmelerle birlikte ileride malzemenin ortopedi ve omurga cerrahisinde ihtiyaç duyulan kişiye özel uygulamalara cevap vermesi beklenmektedir.

## KAYNAKLAR

- [1] Chevalier J., Gremillard L., Ceramics for Medical Applications: A Picture for the Next 20 Years, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2009, **29**,1245–1255.
- [2] Mistler R.E., Twiname E. R., *Tape Casting, Theory and Practise*, The American Seramic Society, Westerville, 2000
- [3] Pekşen C., Doğan A., İmplant Dayanımı, *TOTBİD Dergisi*, 2011, **10**(2), 122–128.
- [4] Kalelioğlu D., Kemik Doku İmplant Malzemeleri, Osseointegrasyon ve Antibakteriyel Etkinlik, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2015, 415230.
- [5] Williams D. F., Consensus and Definitions in Biomaterials, Editors: de Putter C., de Lange G. L., de Groot, K., Lee A. J. C., *Advances in Biomaterials*, Elsevier Science, Amsterdam, 11-16, 1988.
- [6] Gümüş S., Peek Esaslı Spinal İmplantların Antibakteriyel Özelliklerinin ve Osteokondüktivitesinin Nano-Yapılı Kaplamalarla Geliştirilmesi, Doktora Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2017, 466642.
- [7] Bal B.S., Rahaman M.N., Orthopedic Applications of Silicon Nitride Ceramics, *Acta Biomater.*,2012, **8**, 2889–2898.
- [8] Ömeroğlu H., Kas İskelet Sisteminde Temel Anatomik Oluşumların Yapısı, İşlevi, İyileşmesi ve Kemik Metabolizması, *TOTBİD Dergisi*, 2010, **9**(2), 78–84.
- [9] An H. Y., Draughn R. A., *Mechanical Testing of Bone and the Bone İmplant Interface*,1st Edition, CRC Press, Boca Raton,1999
- [10] Korkusuz F., Tomin E., Yetkinler D. N., Timuçin M., Öztürk A., Korkusuz P., Yapay Kemik Dokusu, *TOTBİD Dergisi*, 2011, **10**(2), 134–142.
- [11] Gökçekaya Ö., Elektrostatik Sprey Yöntemi ile Hidroksiapatit Esaslı Saf ve Gümüş Katkılı Antibakteriyel Biyoseramik Gözenekli Kaplamaların Geliştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2011, 327312.
- [12] Gür A.K., Taşkın M., Metalik Biyomalzemeler ve Biyoyum, *Doğu Anadolu Bölgesi Araştırmaları*, 2004, **2**(2), 106-113.
- [13] Yalçın, B., Toz Metalurjisi Yöntemi ile İmal Edilen Titanyum Alaşımı İmplantların Temel Özelliklerinin Araştırılması, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta, 2007, 200076.

- [14] Özkurt P., Tabak A.Y., Metalik Biyomateryaller ve Metallozis, *TOTBİD Dergisi*, 2011, **10**(2), 83–86.
- [15] Sevensan A., Seber S., Polimerler, *TOTBİD Derg.*, 2011, **10**(2), 96–102.
- [16] Ramakrishna S., Mayer J., Wintermantel E., Leong K.W., Biomedical Applications of Polymer-Composite Materials: A Review, *Compos. Sci. Technol.*, 2001, **61**, 1189–1224.
- [17] Tüyel A. U., Production and Characterization of Bioceramic Nanopowders of Natural- Biological Origin, Yüksel Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2008, 233502.
- [18] Pasinli A., Aksoy R.S., Yapay Kemik Uygulamaları için Hidroksiapatit, *J. Biotechnol.*, 2010, **1**(1), 41–51.
- [19] Silva C.C.G., E. Rigo E.C.S., Marchi J., Bressiani A.H.A, Bressiani J.C, Hydroxyapatite Coating on Silicon Nitride Surfaces Using the Biomimetic Method, *Mater. Res.*, 2008, **11**(1), 47–50.
- [20] Bal B. S., Khandkar A., Lakshminarayanan R., Clarke I., Hoffman A. A., Rahaman M. N., Testing of Silicon Nitride Ceramic Bearings for Total Hip Arthroplasty, *J. Biomed. Mater. Res. - Part B Appl. Biomater.*, 2008, **87**(2), 447–454.
- [21] Gümüşdereli M., Biyomalzemeler, *Tübitak Bilim Tek. Dergisi*, 2002, **2**(11), 1-23.
- [22] Özkan A., Şişik N., Öztürk U., Kompozit Malzemelerin Ağız, Yüz, Çene Cerrahisinde Kullanımı ve Malzeme Uygunluklarının Belirlenmesi, *Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 2016, **4**, 227-242.
- [23] Zhu X., Sakka Y., Textured Silicon Nitride: Processing and Anisotropic Properties, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 2008, **9**, 1-47.
- [24] Liu M., Xu L., Bi Y., Zhang H., Fu Z., Silicon Nitride Ceramic Prepared by Colloidal Process, *Key Eng. Mater.*, 2007, **336–338**, 2388–2390.
- [25] McEntire B. J., Lakshminarayanan R., Thirugnanasambandam P., Seitz-Sampson J., Bock R., O'Brien D., Processing and Characterization of Silicon Nitride Bioceramics, *Bioceram Dev Appl*, 2016, **6**(1), 1-9.
- [26] Çalışkan F., MgF<sub>2</sub> içeren Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Esaslı Seramik Malzemelerin Geliştirilmesi, Doktora Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, 2010, 274737.
- [27] Cheng C., Fan R., Yan K., Sun K., Li Q., Hou Q., Liu G., Xie P., Effect of Ammonium Polyacrylate and Pre-oxidation on Rheological Properties of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Slurries, *Material Science Forum*, 2015, **816**, 102–106.

- [28] Zhang J., Ye F., Jiang D., Iwasa M., Dispersion of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Powders in Aqueous Media, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, 2005, **259**, 117–123.
- [29] Bitterlich B., Lutz C., Roosen A., Rheological Characterization of Water-based Slurries for the Tape Casting Process, *Ceram. Int.*, 2002, **28**(6), 675–683.
- [30] Webster T. J., Patel A. A., Rahaman M. N., Bal B. S., Anti-infective and Osteointegration Properties of Silicon Nitride, Poly(ether ether ketone), and Titanium Implants, *Acta Biomater.*, 2012, **8**(12), 4447–4454.
- [31] Taşlıçukur Z., Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiC Kompozitlerinin Spark Plazma Sinterleme (SPS) Prosesi İle Üretimi Ve Karakterizasyonu, Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2010, 295654.
- [32] Akın B., Mn<sup>+4</sup> ve Fe<sup>+3</sup> Katkılı  $\alpha$ -SiAlON Seramikleri, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2006, 181578.
- [33] Ziegler G., Heinrich J., Wötting G., Relationships Between Processing, Microstructure and Properties of Dense and Reaction-Bonded Silicon Nitride, *J. Mater. Sci.*, 1987, **22**(9), 3041–3086.
- [34] Ayas E., Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Esaslı Kompozit Malzemelerin Elektriksel ve Isıl İletkenliklerinin Geliştirilmesi, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2009, 266514.
- [35] Onaran K., *Malzeme Bilimi*, Bilim Teknik Yayınevi, 1. Baskı, İstanbul, 2011.
- [36] Somiya S., Mitomo M., Yoshimura M., *Silicon Nitride*, Elsevier Applied Science, Japan, 1990.
- [37] Bressiani J. C., Izhevskiy V., Bressiani A.H.A., Development of the Microstructure of the Silicon Nitride Based Ceramics, *Materials Research*, 1999, **2**(3), 165-172.
- [38] Mahamood R. M., Akinlabi E.T., Shukla M., Pityana S., Functionally Graded Material : An Overview, *Proc. World Congr. Eng.*, 2012, **3**, 2–6.
- [39] Muthutantri A., Huang J., Edirisinghe M., Novel Preparation of Graded Porous Structures For Medical Engineering, *J. R. Soc. Interface*, 2008, **5**(29), 1459–1467.
- [40] An S. H., Matsumoto T., Miyajima H., Nakahira A., Kim K. H., Imazato S., Porous Zirconia/Hydroxyapatite Scaffolds For Bone Reconstruction, *Dent. Mater.*, 2012, **28**(12), 1221–1231.
- [41] Werner J., Linner-Krčmar B., Friess W., Greil P., Mechanical Properties and In Vitro Cell Compatibility of Hydroxyapatite Ceramics with Graded Pore Structure, *Biomaterials*, 2002, **23**(21), 4285–4294.

- [42] Thieme M., Wieters K.P., Bergner F., Scharnweber D., Worch H., Ndop J., Kim T.J., Grill W., Titanium Powder Sintering for Preparation of a Porous Functionally Graded Material Destined for Orthopaedic Implants, *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, 2001, **12**(3), 225–231.
- [43] Hong C., Du J., Liang J., Zhang X., and J. Han, Functionally Graded Porous Ceramics With Dense Surface Layer Produced By Freeze-Casting, *Ceram. Int.*, 2011, **37**(8), 3717–3722.
- [44] Wang Z. W., Tang C. Y., Tsui C. P., Gao B., Optimization Design for Graded Porous Tubular Structures, *J. Serbian Soc. Comput. Mech.*, 2008, **2**(2), 80–90.
- [45] Miao X., Sun D., Graded/Gradient Porous Biomaterials, *Materials*, 2010, **3**(1), 26–47.
- [46] Muthutantri A., Huang J., Edirisinghe M., Novel Preparation of Graded Porous Structures For Medical Engineering, *J. R. Soc. Interface*, 2008, **5**(29), 1459–1467.
- [47] Kılıç, A., Tabak Y., Vatansever Kavaklı. B., Biyouygulamalar için Seramik Kompozit Malzemelerin Geliştirilmesi, *Tübitak UIDB*, 113M580, 2018.
- [48] Zhu X., Zhou Y., Hirao K., Effect of Sintering Additive Composition on the Processing and Thermal Conductivity of Sintered Reaction-Bonded Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2004, **87**(7), 1398–1400.
- [49] Ögünç H., Sıcak Presleme ile Sinterlenmiş  $\alpha$ -SiC Matrisli B<sub>4</sub>C Kompozitlerinin Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2006, 223343.
- [50] Çalış Açıkbaz N., Tribolojik Uygulamalara Yönelik SiAlON Seramiklerinin Geliştirilmesi, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2009, 246866.
- [51] Plucknett K., Sintering Behavior and Microstructure Development of Porous Silicon Nitride Ceramics Prepared in an Air Atmosphere Furnace, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, 2009, **6**(6), 702–716.
- [52] Oliveira F.A.C., Tambuyser P., Baxter D.J., Microstructure of an Yttria-doped Hot-pressed Silicon Nitride, *Ceram. Int.*, 2000, **26**(6), 571–578.
- [53] Hierra E.J., Salazar J.A., *Silicon Nitride: Synthesis, Properties and Applications*, 1st Edition, Nova Science Publisher, New York, 2011.
- [54] Peng H., Spark Plasma Sintering of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Based Ceramics, PhD Thesis, Stockholm University, Department of Inorganic Chemistry, Stockholm, Sweden, 2004.
- [55] Zhu X., Sakka Y., Textured silicon nitride: Processing and Anisotropic Properties, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 2008, **9**(3), 1-47.



- [56] Topateş G., Dizel Partikül Filtre (DPF) Üretimine Yönelik Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Esaslı Malzeme Geliştirilmesi, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2013, 334838.
- [57] Wangmooklang N., Sujirote K., Jinawath S., S. Wada, Gas/Solid Reaction During Sintering of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Ceramics in an Air Furnace, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2007, **27**(4), 2111–2117.
- [58] Wangmooklang N., Sujirote K., Wasanapiarnpong T., Jinawath S., Wada S., Properties of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Ceramics Sintered in Air and Nitrogen Atmosphere Furnaces, *Journ. Ceramic Society of Japan*, 2007, **115**(12), 974-977.
- [59] Bodišová K., Kašiarová M., Vilčeková Z., Domanická M., Lenčees Z., Hnatko M., Gromošová S., Šajgalík P., Mechanical Properties of Macroporous Silicon Nitride-based Ceramics Designed for Bone Substitutes, *Ceram.-Silikaty*, 2014, **58**(2), 99–105.
- [60] Tapasztó O., Kun P., Wéber F., Gergely G., Balázsi K., Pfeifer J., Arató P., Kidari A., Hampshire S., Balázsi C., Silicon Nitride Based Nanocomposites Produced by Two Different Sintering Methods, *Ceram. Int.*, 2011, **37**(8), 3457–3461.
- [61] Ceylan A., Şerit Döküm Yöntemi Kullanılarak Fonksiyonel Aşamalı SiAlON Seramiklerinin Üretimi, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2006, 181592.
- [62] Nishihora R.K., RachadelP. L., QuadriM. G. N., HotzaD., Manufacturing Porous Ceramic Materials by Tape Casting-A Review,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2018, **38**(4), 988-1001.
- [63] Naebe M., Shirvanimoghaddam K., Functionally Graded Materials: A Review of Fabrication and Properties,” *Appl. Mater. Today*, 2016, **5**, 223–245.
- [64] Xuejian L., Liping H., Xin X., Xiren F., Hongchen G., Optimizing the Rheological Behavior of Silicon Nitride Aqueous Suspensions, *Ceram. Int.*, 2000, **26**(3), 337–340.
- [65] Suwannasiri T., High Solids Loading for Water-Based Tape Casting, PhD Thesis, The State University of New Jersey, New Brunswick, New Jersey, 1997.
- [66] Zhang J., Ye F., Jiang D., Iwasa M., Preparation of Bulk Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> from Tape Casting and Lamination, *Ceram. Int.*, 2006, **32**(3), 277–282.
- [67] Blugan G., Morawa K., Koebel S., Graule T., Kuebler J., Development of a Tape Casting Process for Making Thin Layers of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>+TiN,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2007, **27**(16), 4789–4795.
- [68] Bitterlich B., Heinrich J. G., Aqueous Tape Casting of Silicon Nitride, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2002, **22**(13), 2427–2434.

- [69] Gutiérrez C. A., Moreno R., Tape Casting of Non-aqueous Silicon Nitride Slips, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2000, **20**(10), 1527–1537.
- [70] Ma S., Ning X., Fu T., Zhou H., Chen K., Fabrication of Thick Silicon Nitride Substrates by Tape Casting, *Key Eng. Mater.*, 2008, **368–372**, 875–877.
- [71] Ceylan A., Suvaci E., Mandal H., Role of Organic Additives on Non-aqueous Tape Casting of SiAlON Ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2011, **31**(1–2), 167–173.
- [72] Snel M. D., Graded intermetallic-ceramic multilayer composites by tape casting, PhD Thesis, Eindhoven University of Technology, Belgium, 2009.
- [73] Tanimoto Y., Shibata Y., Kataoka Y., Miyazaki T., Nishiyama N., Osteoblast-like Cell Proliferation on Tape-cast and Sintered Tricalcium Phosphate Sheets, *Acta Biomater.*, 2008, **4**(2), 397–402.
- [74] Kim D. J., Park I. I. S., Choi H. J., Lee D. Y., Han J. S., Aqueous-based Alumina Tape Casting for 3-Dimensional Forming, *Key Eng. Mater.*, 2004, **264–268**, 173–176.
- [75] Will J., Zuegner S., Haugen H., Hopfner U., Aigner J., Wintermantel E., Manufacturing of Biocompatible TiO<sub>2</sub>-Surface-Structures with a Water Based Tape Casting, *Key Eng. Mater.*, 2004, **254–256**, 937–940.
- [76] Chartier T., Bruneau A., Aqueous Tape Casting of Alumina Substrates, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1993, **12**(4), 243–247.
- [77] Domanski M., Winnubst L., Luttge R., Lamers E., Walboomers X. F., Jansen J., Gardeniers H., Production and Characterization of Micro- and Nano-features in Biomedical Alumina and Zirconia Ceramics Using a Tape Casting Route, *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, 2012, **23**(7), 1637–1644.
- [78] Zhang W., Wang H., Jin Z., Preparation and Properties of Macroporous Silicon Nitride Ceramics by Gelcasting and Carbonthermal Reaction, *J. Mater. Sci. Technol.*, 2005, **21**(6), 894–898.
- [79] Ünsal H., Biyomalzeme Üretiminde Su Bazlı Silisyum Nitrür Şerit Döküm Süspansiyonlarının Reolojik Optimizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2018, 494789.
- [80] Ceyhan T., Gunay V., Capoglu A., Sayrak H., Karaca C., Production and Characterization of a Glass-ceramic Biomaterial and in vitro and in vivo Evaluation of its Biological Effects, *Acta Orthop Traumatol Turc*, 2007, **41**(4), 307–313.
- [81] Rahaman N., *Ceramic Processing and Sintering*, 2th Edition, CRC Press, Missouri-Rolla, 2005.

- [82] Hotza D., Greil D., Review: Aqueous Tape Casting of Ceramic Powders, *Mater. Sci. Eng. A*, 1995, **202**(1–2), 206–217.
- [83] Shanefield D. J., *Organic Additives and Ceramic Processing*, 1st Edition, Kluwer Academic Pub., Boston, 1995.
- [84] Zhang J., Ye F., Jiang D., Iwasa M., Dispersion of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Powders in Aqueous Media,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, 2005, **259**(1–3), 117–123.
- [85] Sharma D., Mukherjee A., Essential Parameters Responsible for Rheological Assessment of Concentrated Dispersion:- A Comprehensive Review, *J. Ceram. Process. Res.*, 2015, **16**(6), 690–704.
- [86] Lakhwani S., Stabilization Mechanisms and Fast Drying of High Solids Water-based Tapes, Ph.D Thesis, Rutgers The State University of New Jersey., New Jersey, 2000.
- [87] Bulatova, R., Tape Casting of Adjacently Graded Materials, Materials Science and Technology Conference (MS&T’12), Functional and Innovative Composites Symposium, Pittsburgh, Pennsylvania, 7-11 October 2012.
- [88] Singh B. P., Besra L., Bhattacharjee S., Factorial Design of Experiments on the Effect of Surface Charges on Stability of Aqueous Colloidal Ceramic Suspension, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, 2002, **204**(1–3), 175–181.
- [89] Kocakaya H., AIN Seramiklerinin Hidroliz ve Sinterleme Özelliklerinin Bir Polifosfat İlavesinde İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Dumlupınar Üniversitesi, Kütahya, 2011, 292515.
- [90] Akdemir Z.B., Kil-Su Kolloidal Süspansiyonlarının Organik ve İnorganik Dispersantlar Varlığında Reolojik Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Afyon, 2006, 181392.
- [91] Kes M., Polat H., Kelesoglu S., Polat M., Aksoy G., Determination of the Particle Interactions, Rheology and the Surface Roughness Relationship for Dental Restorative Ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2009, **29**(14), 2959–2967.
- [92] Jabbari M., Bulatova R., Tok A. I. Y., Bahl C. R. H., Mitsoulis E., Hattel J. H., Ceramic Tape Casting: A Review of Current Methods and Trends with Emphasis on Rheological Behaviour and Flow Analysis, *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.*, 2016, **212**, 39–61.
- [93] Reed J. S., *Introduction to Principles of Ceramic Processing*, 2th Edition, John Wiley & Sons, New York, 1988.
- [94] Macosko C. W., *Rheology Principles, Measurements and Applications*, Wiley-VCH, Canada, 1994.

- [95] Barnes H. A., Hutton J. F., Walters K., *An Introduction to Rheology*, 3rd ed., Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, 1993.
- [96] Dinger D. R., *Rheology for Ceramists*, 1st ed., Dinger Ceramic Consulting Services, USA, 2002.
- [97] Willenbacher N., Georgieva K., *Rheology of Disperse Systems*, 1st ed., Wiley Online Library, 2013.
- [98] Schramm G., *A Practical Approach to Rheology and Rheometry*, 2nd ed., Gebrueder Haake, Germany, 2000.
- [99] Malkin A. Y., *Rheology Fundamentals*, 1st ed., ChemTec Publishing, Canada, 1994.
- [100] Kalkan F.C., Arıtma Çamurlarında Reolojik Karakterizasyonun Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta, 2012, 284083.
- [101] Yeğiner Y., Yerçekimi Etkili Newtonyen Olmayan Düşen Film Akışı, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2014, 353798.
- [102] Yet G., Yer Karosu Bünyelerinde Farklı Ergiticilerin Çamur Reolojisi ve Sinterleme Üzerine Etkileri, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2007, 212989.
- [103] Aucklah R., Ink Formulation and Rheological Characterisation of Zirconia Screen Printing Inks, Ph.D Thesis, Loughborough University, UK, 2011.
- [104] Butt H. J., *A Handbook of Elementary Rheology*, 1st ed., University of Wales, England, 2000.
- [105] Chen D.T.N., Wen Q., Janmey P.A., Crocker J.C., Yodh A.G., Rheology of Soft Materials, *Annu.Rev.Condens.Matter Phys.*, 2010, **1**,301-322.
- [106] Kandi K.K., Pal S.K., Rao C.S.P., Effect of Dispersant on the Rheological Properties of Gelcast Fused Silica Ceramics, *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, 2016, **149**(1), 1-8.
- [107] Luckham P. F., Ukeje M. A., Effect of Particle Size Distribution on the Rheology of Dispersed Systems, *Journal of Colloid and Interface Science*, 1999, **220**, 347-356.
- [108] Xu X., Oliveira M. I. L. L., Fu R., Ferreira J. M. F., Effect of Dispersant on the Rheological Properties and Slip Casting of Concentrated Sialon Precursor Suspensions, *Journal of the European Ceramic Society*, 2003, **23**, 1525-1530.
- [109] He J. S., Azuma N., Yang H., Effect of pH and Ionic Strength on the Rheology and Microstructure of a Pressure-induced Whey Protein Gel, *International Dairy Journal*, 2010, **20**, 89-95.

- [110] Olhero S. M., Ferreira J. M. F., Rheological Characterisation of Water-based AlN Slurries for the Tape Casting Process, *J. Mater. Process. Technol.*, 2005, **169**(2), 206–213.
- [111] Zhang G., Wang, Y., Ma Y., Bingham Plastic Fluid Flow Model for Ceramic Tape Casting, *Materials Science and Engineering:A*, 2002, **337**(1-2), 274-280.
- [112] Tok A.I.Y., Boey, F.Y.C., Lam, Y.C., Non-newtonian Fluid Flow Model for Ceramic Tape Casting, *Materials Science and Engineering:A*, 2000, **280**(2), 282 -288.
- [113] Joshi S. C., Lam Y. C., Boey F. Y. C., Tok A. I. Y., Power Law Fluids and Bingham Plastics Flow Models for Ceramic Tape Casting, *Journal of Materials Processing Technology*, 2002, **120**, 215–225.
- [114] Montenero A., Gnappi G., Ferrari F., Cesari M., Salvioli E., Mattogno L., Kaciulis S., Fini M., Sol - gel Derived Hydroxyapatite Coatings on Titanium Substrate, *Journal of Materials Science*, 2000, **35**, 2791-2797.
- [115] Choudhury P., Agrawal, D.C., Sol-gel Derived Hydroxyapatite Coatings on Titanium Substrates, *Surf. Coatings Technol.*, 2011, **206**, (2–3), 360–365.
- [116] Minouei H., Meratian, M., Fathi, H., Ghazvinizadeh, H., Biphasic Calcium Phosphate Coating on Cobalt-base Surgical Alloy During Investment Casting, *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, 2011, **22**(11) 2449–2455.
- [117] Kannan S., Goetz-Neunhoeffler, F., Neubauer J., Ferreira, J. M. F., Ionic Substitutions in Biphasic Hydroxyapatite and  $\beta$ -Tricalcium Phosphate Mixtures: Structural Analysis by Rietveld Refinement, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2008, **91**(1), 1–12.
- [118] Layrolle P., Ito, A., Tateishi, T., Sol–Gel Synthesis of Amorphous Calcium Phosphate and Sintering into Microporous Hydroxyapatite Bioceramics, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1998, **81**, (6), 1421–1428.
- [119] Batory D., Gawroński, J., Kaczorowski, W., Niedzielska, A., C-HAp Composite Layers Deposited onto AISI 316L Austenitic Steel, *Surf. Coatings Technol.*, 2012, **206**(8–9), 2110–2114.
- [120] Hwang K., Song J., Kang B., Park Y., Sol-gel Derived Hydroxyapatite Films on Alumina Substrates, *Surf. Coatings Technol.*, 2000, **123**(2–3), 252–255.
- [121] Malakauskaite-Petruleviciene M., Stankeviciute Z., Niaura G., Prichodko A., Kareiva A., Synthesis and Characterization of Sol-gel Derived Calcium Hydroxyapatite Thin Films Spin-coated on Silicon Substrate, *Ceram. Int.*, 2015, **41**(6), 7421–7428.
- [122] Wen C., *Surface Coating and Modification of Metallic Biomaterials*, 1st Edition, Woodhead Publishing, Amsterdam, 2015.

- [123] Bezzi G., Celotti G., Landi E., La Torretta T. M. G., Sopyan I., Tampieri A., A Novel Sol-gel Technique for Hydroxyapatite Preparation, *Mater. Chem. Phys.*, 2003, **78**(3), 816–824.
- [124] Topateş G., Petasch, U., Adler, J., Kara, F., Mandal, H., Production and Permeability of Porous Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Ceramics Produced by Starch Addition, *J. Asian Ceram. Soc.*, 2013, **1**(3), 257–261.
- [125] Zuo K. H., Zeng, Y. P., Jiang, D., The Mechanical and Dielectric Properties of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Based Sandwich Ceramics, *Mater. Des.*, 2012, **35**, 770–773.
- [126] Zeng Y. P., Kondo N., Hirao K., Kita H., Ohji T., Kanzaki, S., The Anisotropic Properties of the Tape Cast Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Ceramics with Rod-Like β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Seeds Addition, *Key Eng. Mater.*, 2006, 317–318, 593–596.
- [127] Kondo N., Hotta M., Ohji T., Low-Cost Silicon Nitride from β-Silicon Nitride Powder and by Low-Temperature Sintering, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, 2015, **12**(2), 377–382.
- [128] Kalemantas A., Topates G., Özçoban H., Mandal H., Kara F., Janssen R., Mechanical Characterization of Highly Porous β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Ceramics Fabricated via Partial Sintering & Starch Addition, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2013, **33**(9), 1507–1515.
- [129] Li L., Li Y., Yu H. L., Chen F., Wang H. S., Jiang H. Y., Effect of Sintering Temperature on the Properties of Porous Silicon Nitride Ceramics, *Adv. Mater. Res.*, 2009, **66**, 85–88.
- [130] Arias A., Effect of Ytria Additives on Properties of Pressureless- Sintered Silicon Nitride, 1981, NASA Technical Paper No. 1899, Cleveland, Ohio.
- [131] Ma L., Song Y., Li X., Li R., Shang Z., Wang Y., Fabrication and Properties of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Bioscaffolds with Orderly–Interconnected Big Pore Channels and Well–Distributed Small Pores, *Ceram. Int.*, 2018, **44**(10), 11730–11736.
- [132] Hnatko M., Lenčėš Z., Čopan P., Birošová L., Matejov P., Jantová S., Synthesis, Characterizations and in vitro Assessment of the Cytotoxicity and Genotoxicity of Novel Silicon Nitride-Based Porous Ceramics, *Mater. Sci. Appl.*, 2013, **4**(7), 407–418.
- [133] Park H., Kim H., Kim H., Oxidation and Strength Retention of Monolithic Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and Nanocomposite Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>–SiC with Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as a Sintering Aid, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1998, **81**(8), 2130–2134.
- [134] Kokubo T., Takadama H., How Useful is SBF in Predicting in vivo Bone Bioactivity?, *Biomaterials*, 2006, **27**(15), 2907–2915.
- [135] ISO 10993-5:2009, Biological Evaluation of Medical Devices Part 5: Tests for in vitro Cytotoxicity, *International organization for Standardization*, 2009.

- [136] ISO 10993-14, Biological Evaluation of Medical Devices Part 14: Identification and Quantification of Degradation Products from Ceramics, *International organization for Standardization*, 2001.
- [137] ASTM F1185 - 03(2014), Standard Specification for Composition of Hydroxylapatite for Surgical Implants, *American Society for Testing and Materials*, 2014.
- [138] ASTM F2883-11, “Standard Guide for Characterization of Ceramic and Mineral Based Scaffolds used for Tissue-Engineered Medical Products (TEMPs) and as Device for Surgical Implant Applications, *American Society for Testing and Materials*, 2011.
- [139] Tabak Y., Yer Karosu Atıklarının Beton Üretiminde Kullanılabilirliğinin Araştırılması ve Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, 2010, 2591113.
- [140] Can A., *Yaşam Bilimlerinde A'dan Z'ye Mikroskopi*, 1. Basım, Nobel Tıp Kitapevleri Ltd. Şti., Ankara, 2018.
- [141] Shirani M., Mathes, M., Härkegård, G., Three Dimensional Characterization of Defects Using X-Ray Computed Tomography, *18th European Conference on Fracture*, Dresden, Germany, August 30-September 03 2010.
- [142] Han J., Sun W., Pan G., Wang C., Rong H., Application of X-ray Computed Tomography in Characterization Microstructure Changes of Cement Pastes in Carbonation Process, *J. Wuhan Univ. Technol. Mater. Sci. Ed.*, 2012, **27**(2), 358–363.
- [143] Teker D., Hidrotermal Ön-İşlem Yapılmış Titanyum Yüzeyinin Yapay Vücut Sıvısı (SBF) Yardımıyla Apatit Mineraliyle Kaplanması, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze, 2010, 271514.
- [144] Dinçer M., Titanyum Yüzeyinin Yapay Vücut Sıvısı Yardımıyla Apatit Minerali ile Kaplanmasına Hidrotermal Ön-İşlem Şartlarının Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze, 2012, 313032.
- [145] Bodišová K., Kašiarová M., Domanická M., Hnatko M., Lenčees Z., Nováková Z. V., Vojtaššák J., Gromošová S., Šajgalík P., Porous Silicon Nitride Ceramics Designed for Bone Substitute Applications, *Ceramics International*, 2013, **39**, 8355–8362.
- [146] Tuncer S., Demirci, M., Dental Materyallerde Biyouyumluk Değerlendirmeleri, *Atatürk Üniv. Diş Hek. Fak. Derg.*, 2011, **21**(2), 141–149.
- [147] Tiryaki M. K., Hücre Kültürü Uygulamalarında Temel Prensipler, Erciyes Üniversitesi Eczacılık Fakültesi, Bitirme Ödevi, 2010.

- [148] Okur O., Aksoy, A., In vitro Sitotoksisite Testleri, *Harran Üniversitesi Vet. Fakültesi Derg.*, 2017, **6**(1), 112–118.
- [149] Blanton W.T., Properties of Textured Silicon Nitride Ceramics Produced By Seeded Tape-Casting, PhD Thesis, Purdue University, Purdue, USA, 2002.
- [150] Yassine C., Simultaneous DTA-TGA Investigation of Thermal Behaviour of Photovoltaic Solar Crucible Silicon Nitride ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) Coating Material at High Temperatures, *J Material Sci Eng*, 2016, **5**(4), 80.
- [151] Lukianova O. A., Krasilnikov V. V, Parkhomenko A. A., Sirota V. V, Microstructure and Phase Composition of Cold Isostatically Pressed and Pressureless Sintered Silicon Nitride, *Nanoscale Research Letters*, 2016, **11**(148), 1-6.
- [152] Kjelstadli M. E., Kinetics and Mechanism of Phase Transformations from Quartz to Cristobalite, Norwegian University of Science and Technology, Department of Materials Science and Engineering, 2016.
- [153] Banach M., Kowalski Z., Wzorek Z., Gorazda K., A Chemical Method of The Production Of ‘Heavy’ Sodium Tripolyphosphate with the High Content of Form I or Form II,” *Polish J. Chem. Technol.*, 2009, **11**(2), 13–20.
- [154] Kruk A., Wajler A., Bobruk M., Adamczyk A., Mrozek M., Gawlik W., Brylewski T., Preparation of Ytria Powders Co-doped with  $\text{Nd}^{3+}$  and  $\text{La}^{3+}$  Using EDTA Gel Processes for Application in Transparent Ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2017, **37**(13), 4129–4140.
- [155] Salam L. A., Matthews R. D., Robertson H., Pyrolysis of Polyvinyl Butyral (PVB) Binder in Thermoelectric Green Tapes,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2000, **20**(9), 1375-1383.
- [156] Seo J. J., Kuk S. T., Kim K., Thermal Decomposition of PVB (polyvinyl butyral) Binder in the Matrix and Electrolyte of Molten Carbonate Fuel Cells, *J. Power Sources*, 1997, **69**(1–2), 61–68.
- [157] Yoshida K., Hyuga H., , Kondo N., Kita H., Improvement of Oxidation Resistance of Graphite Powder Treated with Phosphate, *Key Engineering Materials*, 2007, **352**(3), 133–136.
- [158] Rutkowski P., Stobierski L., Gorny G., Ziabka M., Urbanik M., Fracture Toughness of Hot-Pressed  $\text{Si}_3\text{N}_4$  Graphane Composites, *Ceramic Materials*, 2014, **66**(4), 463-469.
- [159] Bodišová K., Kašiarová M., Domanická M., Hnatko M., Lenčéš Z., Nováková Z. V., Vojtaššák J., Gromošová S., Šajgalík P., Porous Silicon Nitride Ceramics Designed for Bone Substitute Applications, *Ceram. Int.*, 2013, **39**(7), 8355–8362.



- [160] Gruskin E., Doll B. A., Futrell F. W., Schmitz J. P., Hollinger J. O., Demineralized Bone Matrix in Bone Repair: History and Use,” *Adv. Drug Deliv. Rev.*, 2012, **64**(12), 1063–1077.
- [161] Sola A., Bellucci D., Cannillo V., Functionally Graded Materials for Orthopedic Applications – an Update on Design and Manufacturing, *Biotechnol. Adv.*, 2016, **34**(5), 504–531.



## KİŞİSEL YAYINLAR VE ESERLER

- [1] **Tabak Y.**, Kılıç A., Polat Ş., Ünsal H., Kavaklı Vatansever B., Functionally Graded Porous Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Ceramics Produced By Tape Casting and Sintered in Air, *15th International Conference and Exhibition of the European Ceramic Society*, Budapest, Hungary, 9–13 July 2017.
- [2] Kılıç A., **Tabak Y.**, Kavaklı Vatansever B., Ünsal H., Polat Ş., Functionally Graded Porous Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Ceramics Produced By Tape Casting and Sintered in Nitrogen, *International Conference and Exhibition of the European Ceramic Society*, Budapest, Hungary, 9–13 July 2017.
- [3] **Tabak Y.**, Kılıç A., Ünsal H., Polat Ş., Kavaklı Vatansever B., Bakan H.İ., Şerit Döküm Yöntemi ile Üretilen Solvent Bazlı Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Seramiklerin Por Miktarının Mikroyapı Üzerine Etkisi, *23. Ulusal Elektron Mikroskopi Kongresi*, Antalya, Türkiye, 19-21 Mayıs 2017.
- [4] Kılıç A., **Tabak Y.**, Ünsal H., Kavaklı Vatansever B., Polat Ş., Farklı Grafit Katkılarının Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Seramik Şeritlerin Mikroyapısı Üzerine Etkisi, *23. Ulusal Elektron Mikroskopi Kongresi*, Antalya, Türkiye, 19-21 Mayıs 2017.
- [5] Kılıç A., Kavaklı Vatansever B., **Tabak Y.**, Slip Döküm Yöntemi ile Üretilen Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Seramiklerde Sinterleme Katkılarının Mikroyapıya Etkisi, *23. Ulusal Elektron Mikroskopi Kongresi*, Antalya, Türkiye, 19-21 Mayıs 2017.
- [6] Ünsal H., **Tabak Y.**, Kılıç A., Kavaklı Vatansever B., Su Bazlı Silisyum Nitrür Şerit Döküm Süspansiyonlarında Farklı Plastikleştiricilerin Mikroyapı Üzerine Etkileri, *23. Ulusal Elektron Mikroskopi Kongresi*, Antalya, Türkiye, 19-21 Mayıs 2017.
- [7] Ünsal H., Kılıç A., Polat Ş., **Tabak Y.**, Kavaklı Vatansever B., Optimization of The Dispersant Amount In Water Based Silicon Nitride Suspension, *1st International Mediterranean Science and Engineering Congress*, Adana, Türkiye, 26-28 October 2016.
- [8] Ünsal H., Kılıç A., Polat Ş., **Tabak Y.**, Kavaklı Vatansever B., Optimization of The Dispersant Amount in Water Based Silicon Nitride Suspension, *Çukurova University Journal of the Faculty of Engineering and Architecture*, 2017, **32**(ÖS2), 27-32.
- [9] Songür I.M., Kılıç A., **Tabak Y.**, Kavaklı Vatansever B., Göktaş A.A., Effects of Aging Conditions And Solution Viscosity on Sol-Gel Hydroxyapatite Coatings on Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Substrate, *4th International Bioengineering Conference*, İstanbul, Türkiye 13-14 October 2016.

- [10] Yıldız Ş., Enç V, Acet E. , Kara M., **Tabak Y.**, Assessment of the Potential Health Risks Arising From Bioaerosols in RDF Plants, *Environmental Engineering and Management Journal*, 2017, **16**(7), 1415-1421.
- [11] **Tabak Y.**, Polat Ş., Ayşen Kılıç., Kavaklı Vatansever B., Halil İ.Bakan., Effect Of Sintering Temperature on Alumina Ceramics Produced By Tape Casting, *5. International Metallurgical Congress*, Ohrid, Makedonya, 29
- [12] Mayıs-01 Haziran 2014.Elmas E., Ören M. G., **Tabak Y.**,Kılıç A., Toprak M., Porselen İzolatör Montaj Harcının Priz Süresinin Sıcak Su Kürtü ile Hızlandırılması, *8. Seramik Kongresi*, Afyonkarahisar, Türkiye, 22-24 Kasım 2012.
- [13] **Tabak Y.**, Baynal K., Onan M., Altuncu E., Investigation of Optimum Mixture by Using Taguchi Design Approach for Precast Concrete,*International Science and Technology Conference*, Dubai, 13-15 December 2012.
- [14] Kara M., **Tabak Y.**, Yıldız Ş., Enç V., Kemirtlek A., Ömerli İçme Suyu Atık Çamuru Kullanarak Tuğla Üretim Denemeleri, *4. Ulusal Katı Atık Yönetimi Kongresi*, Antalya, Türkiye, 17-20 Ekim 2012.
- [15] Kara M., **Tabak Y.**, Yıldız Ş., Enç V., Kemirtlek A., Paşaköy Atıksu Arıtma Tesisi Arıtma Çamurunun Çimento Üretiminde Ek Yakıt Olarak Kullanımı, *4. Ulusal Katı Atık Yönetimi Kongresi*, Antalya, Türkiye, 17-20 Ekim 2012.
- [16] Kara M., Günay E., **Tabak Y.**, Yıldız Ş., Enç V. Durgut U., Integrated Solid Waste Management with Utilization of RDF, *3rd International Conference on Industrial and Hazardous Waste Management*, Crete Island, Greece, 12-14 September 2012
- [17] **Tabak Y.**, Kara M., Günay E., Yıldırım S.T., Yılmaz Ş., Ceramic Tile Waste as a Waste Management Solution for Concrete,*3rd International Conference on Industrial and Hazardous Waste Management*,Crete Island, Greece, 12-14 September 2012.
- [18] Kara M., **Tabak Y.**, Yıldız Ş., Enç V., Kemirtlek A., The Usage of Sewage Sludge in Cement Kiln as Supplementary Fuel, *EurAsia Waste Management Symposium*, Istanbul, Turkey, 14-16 November 2011.
- [19] **Tabak Y.**, Kara M., Günay E., Yılmaz Ş., Seramik Fabrikalarındaki Yer Karosu Üretiminden Kaynaklanan Atıkların Beton Üretiminde Değerlendirilmesi, *3. Ulusal Katı Atık Yönetimi Kongresi*, Girne, Kıbrıs, 06-10 Eylül 2011.
- [20] Kara M., Günay E., **Tabak Y.**, Yıldız Ş., Enç V., Atıktan Türetilmiş Yakıtın Çimento Üretiminde Kullanımına Yönelik Türkiyede'ki İlk Uygulama, *3. Ulusal Katı Atık Yönetimi Kongresi*, Girne, Kıbrıs, 06-10 Eylül 2011.

- [21] Kara M., Günay E., **Tabak Y.**, Yıldız Ş., Enç V., Development of RDF for Cement Factories in Turkey, *Combustion Science and Technology, (ISI Web of Science)* 183: 203–219, 2011.
- [22] **Tabak Y.**, Kara M., Günay E., Yılmaz Ş., Yer Karosu Atıklarının Agregada Olarak Betonda Kullanılabilirliği, *15th Int Metallurgy & Materials Cong*, İstanbul, Turkey, 11-13 November 2010.
- [23] **Tabak Y.**, Kara M., Günay E., Yılmaz Ş., Environmentally Friendly Concrete from Floor Tile Waste, *14th Int. Conf. on Ecology And New Building Materials And Products*, Telč, Czech Republic, 8-10 June 2010.
- [24] **Tabak Y.**, Kara M., Günay E., Yılmaz Ş., Yer Karosu Atıklarının Beton Üretiminde Kullanımı ile Seramik Sektöründeki Atık Yükünün Azaltılması, *12. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Sempozyumu*, İstanbul, Türkiye, 16-18 Haziran 2010.
- [25] Kara M., Günay E., **Tabak Y.**, Yıldız Ş., Enç V., Atıktan Türetilmiş Yakıtın Çimento Üretiminde Emisyon Açısından İrdelenmesi, *1. Uluslararası Katılımlı Nükleer ve Yenilenebilir Enerji Kaynakları Konferansı*, Ankara, Türkiye, 29 Eylül 2009.
- [26] Kara M., Günay E., Tabak Y., Yıldız Ş., Perspectives for pilot scale study of RDF in İstanbul, *Waste Management*, 2009, **29**(12), 2976-2982.
- [27] Christogerou A., Kavas T., Pontikes Y., Koyas S., **Tabak Y.**, Angelopoulos G.N., Use of Boron Wastes in The Production of Heavy Clay Ceramics, *Ceramic International*, 2009, **15**(1), 447-452.
- [28] Kara M., Günay E., **Tabak Y.**, Yıldız Ş., Enç V., Pekin A.V., Durgut U., Kentsel Katı Atıktan Türetilmiş Alternatif Yakıtın Çimento Fabrikalarında İkincil Yakıt Olarak Kullanılabilirliğinin Araştırılması, *10. Uluslar arası Yanma Sempozyumu*, Sakarya, Türkiye, 09–10 Ekim 2008.
- [29] Kara M., Günay E., **Tabak Y.**, Yıldız Ş., Enç V., The Usage Of Refuse Derived Fuel From Urban Solid Waste In Cement Industry As An Alternative Fuel, *6th International Conference on Innovation Heat Transfer*, Rodos, Yunanistan 20-22 Ağustos 2008.
- [30] Christogerou A., Kavas T., Pontikes Y., Koyas S., **Tabak Y.**, Angelopoulos G.N., Boron Wastes as a Flux in the Heavy Clay Industry, *2nd International Ceramic Congress*, Verona, Italy, July 2008.
- [31] Christogerou A., Kavas T., Pontikes Y., Koyas S., **Tabak Y.**, Angelopoulos G.N., Use of Boron Waste in the Production of Heavy Clay Ceramics, *10<sup>th</sup> International Conference and Exhibition of the European Ceramic Society*, Berlin, Germany, June 2007.
- [32] Kavas T., Koyas S., **Tabak Y.**, Vangelatos I., Angelopoulos G.N., Wastes from Alumina and Boron Production as Raw Materials for Belite Cement,

*10<sup>th</sup> International Conference and Exhibition of the European Ceramic Society, Berlin, Germany, June 2007.*

- [33] Christogerou A., Kavas T., Pontikes Y., Koyas S., **Tabak Y.**, Angelopoulos G.N., ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΩΝ ΒΟΡΕΙΟΥ ΣΤΗΝ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΔΟΜΙΚΩΝ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ, Athens, Greece, 2007
- [34] Kara M., Günay E., **Tabak Y.**, Yıldız Ş., Enç V., Atıktan Türetilmiş Yakıtın Çimento Üretiminde Kullanımına Yönelik Türkiye'deki İlk Uygulama, *Katı Atık ve Çevre Dergisi*, 2011, Sayı 84 , 20-28.
- [35] **Tabak Y.**, Yılmaz Ş., Yer Karosu Atıklarının Beton Üretiminde Kullanılabilirliğinin Araştırılması ve Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, 2010, 259113.
- [36] Kara M., Günay E., **Tabak Y.**, Yıldız Ş., İstanbul'un Çöpleri Çimento Fırınlarında Ek Yakıtı Dönüştürüyor, *Bilim ve Teknik Dergisi*, 2009, **42**(49), 67-71.
- [37] Elmas E., Ören M.G., **Tabak Y.**, Kılıç A., Toprak M., Porselen İzolatör Montaj Harcının Priz Süresinin Sıcak Su Kürü ile Hızlandırılması, *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 2014 **11**(5), 193-195.

## ÖZGEÇMİŞ

Yasemin TABAK 1982 yılında İzmit'te doğdu. İlk ve orta öğretimini İzmit'te, lise eğitimini ise Eskişehir'de tamamladı. 2002 yılında Afyon Kocatepe Üniversitesi Mühendislik Fakültesi'nde başladığı Seramik mühendisliği eğitimini Socrates-Erasmus Öğrenci Değişim Bursu olarak Yunanistan'da bulunan Patras Üniversitesi'nde başarı ile tamamlayıp 2006 yılında mezun oldu ve Seramik Mühendisi ünvanını aldı. 2006 yılında TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi Malzeme Enstitüsü'nde Araştırmacı olarak göreve başlamış olup halen görevine devam etmektedir. 2007 yılında Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans eğitime başlayan TABAK 2010 yılında Yüksek Mühendis ünvanını almıştır. Aynı yıl içinde Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Doktora eğitimine başlamıştır.